

熱処理ポリアクリロニトリル半導体の交流特性におよぼす200 付近の加熱過程の影響

著者	伊藤 清一, 越田 逸朗, 今崎 一雄, 定村 茂
雑誌名	金沢大学工学部紀要 = Memoirs of the Faculty of Technology Kanazawa University
巻	8
号	2
ページ	105-113
発行年	1974-09-25
URL	http://hdl.handle.net/2297/25532

熱処理ポリアクリロニトリル半導体の交流特性 におよぼす 200°C 付近の加熱過程の影響

伊藤 清一*・越田 逸朗**・今崎 一雄***・定村 茂****

Effects of Heating-Process around 200°C on AC Characteristics of Pyrolyzed Polyacrylonitrile Semiconductor

by

Seiichi ITO, Ituro KOSITA, Kazuo IMAZAKI and Sigeru JOMURA

Abstract

It is well known that polyacrylonitrile is turned into a semiconductor by the adequate pyrolysis to 500~600°C; this is mainly attributed to formation of conjugated chains throughout the specimen. But, of all the pyrolysis processes, the one around 200°C is particularly important to get a desirable character of electric conductivity and mechanical strength. Therefore in this report, two kinds of specimen were prepared under the different rates of temperature rise around 200°C. Then, their AC characteristics were measured in the temperature range from room temperature to about 120°C at frequencies from 1 kHz to 1 MHz. In conclusion, the contraction of the heating time around 200°C results in increases of effective resistance and capacitance, and their increases are interpreted as those especially in the boundary of the specimen on the basis of equivalent circuit which was previously presented by one of the authors.

1. 緒 言

ポリアクリロニトリル (PAN) を適当に熱処理すると種々の化学反応がおこり、共役2重結合が形成されて半導体化する^{1,2,3,4)}。先に筆者の1人は 300°C 以下の熱処理過程における誘電特性の変化を検討して、共役化が局部的におこりそれが次第に進展する様子について考察した⁵⁾。しかし最終処理温度が 400°C 以上になり共役化が試料全体におよぶようになると、処理過程の適、不適は非常に大きくその半導体としての性質に影響を与えるのであって、特に外部雰囲気と直接接する表面部分で顕著であり、異常に大きな電気容量や固有抵抗値を示すなどのことがおこる⁶⁾。筆者らの取り扱った多数の例によれば、その熱処理過程の中で特に 200°C 付近の処理を十分におこなうことは、半導体化にとってきわめて重要である。本報告は、200°C 付近の加熱に際して温度と処理時間の異なった2種の試料を製作して、その交流特性に大きな差異のあることを示し、その原因について考察したものであるが、同時に、測定された試料は前報⁶⁾に用いた等価回路の妥当性を裏付けるのに適当な例としての意義も

*電気工学科 **金沢市立工業高等学校 ***電気工学科 (現在, ユニチカ(株)中央研究所) ****(株)日立製作所中央研究所

もっている。

2. 試料および測定方法

分子量約 6×10^4 のストレート PANジメチルホルムアミドに溶解して作ったフィルムを $70 \sim 180^\circ\text{C}$ に 20hr, その後は 200°C で 10hr のものと, 200°C で 5hr ついで 220°C で 10hr のものと区別する。つぎに両者共 N_2 中で $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ の速度で昇温し, 最高 500°C で 2hr 保持した。試料の厚さは $2 \sim 3 \times 10^{-3}\text{cm}$ でその両面には電極として Ag を蒸着してあり, 主電極の直径は約 2mm である。これらの 2種の試料は前, 後者をそれぞれ PAN-500(200), PAN-500(220) と略記する。測定には安藤電気の特種型広帯域誘電体損測定器を用いたが, 試料の損失が大きいので, GC箱を付加し, 高周波用標準抵抗器(多摩電気製)で校正した。なお測定に際して試料用セルは 10^{-3}mmHg 程度に減圧した。

3. 測定結果とその考察

試料がセルに設定された時のアドミタンス $Y=1/R_x+j\omega C_x$ の周波数特性 ($1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ Hz) は測定温度をパラメータとして Fig 1~3 に等価並列実効容量 C_x と同じく実効抵抗 R_x に分けて示さ

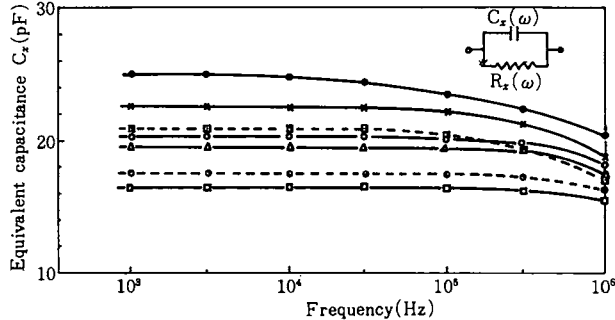


Fig. 1(a) Frequency dependences of equivalent capacitance.
(PAN-500(200) in one temperature cycle)
(\bullet) 21°C , (\times) 76°C , (\circ) 59°C , (Δ) 79°C , (\square) 105°C , (\odot) 61°C , (\square) 24°C

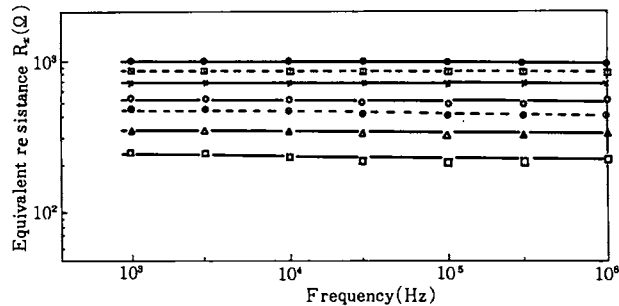


Fig. 1(b) Frequency dependences of equivalent resistance.
(PAN-500(200) in one temperature cycle)
The symbols are identical with those in Fig. 1(a).

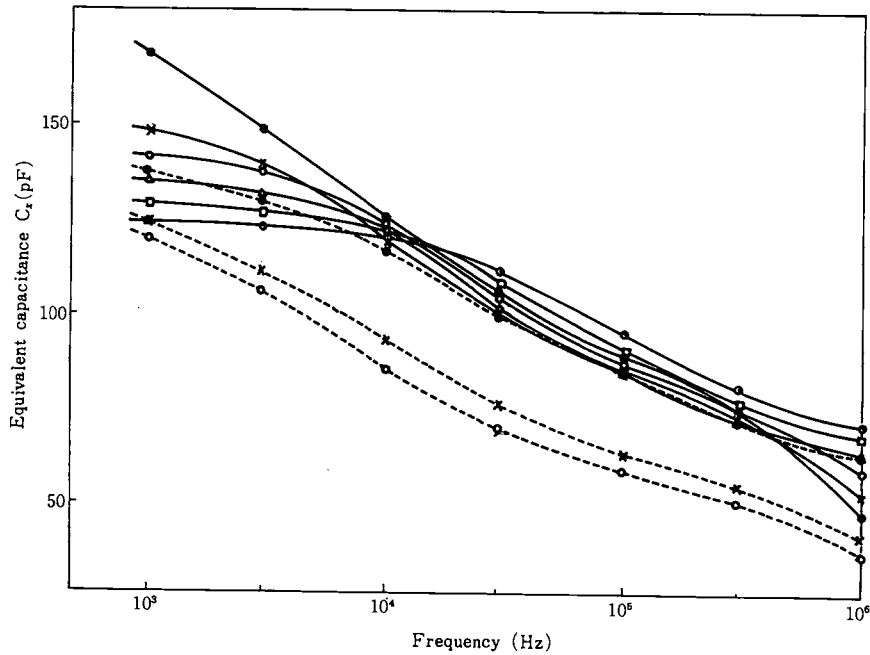


Fig. 2(a) Frequency dependences of equivalent capacitance.
(PAN-500(220) in the first temperature cycle)

Solid line : rising process

(●)22°C, (×)41°C, (○)57°C, (△)77°C, (□)97°C, (◎)118°C,

Broken line : falling process

(●)80°C, (×)38°C, (○)21°C

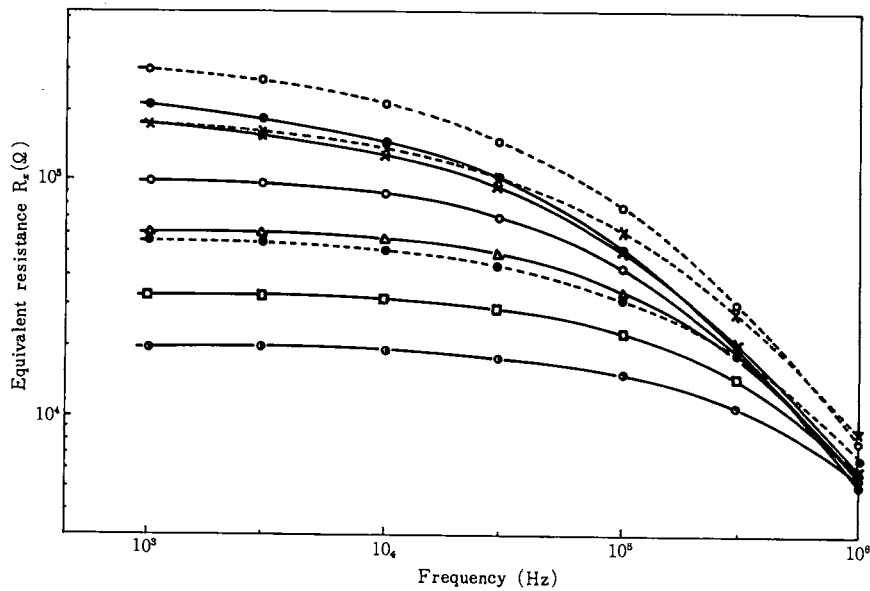


Fig. 2(b) Frequency dependences of equivalent resistance.
(PAN-500(220) in the first temperature cycle)

The symbols are identical with those in Fig. 2(a).

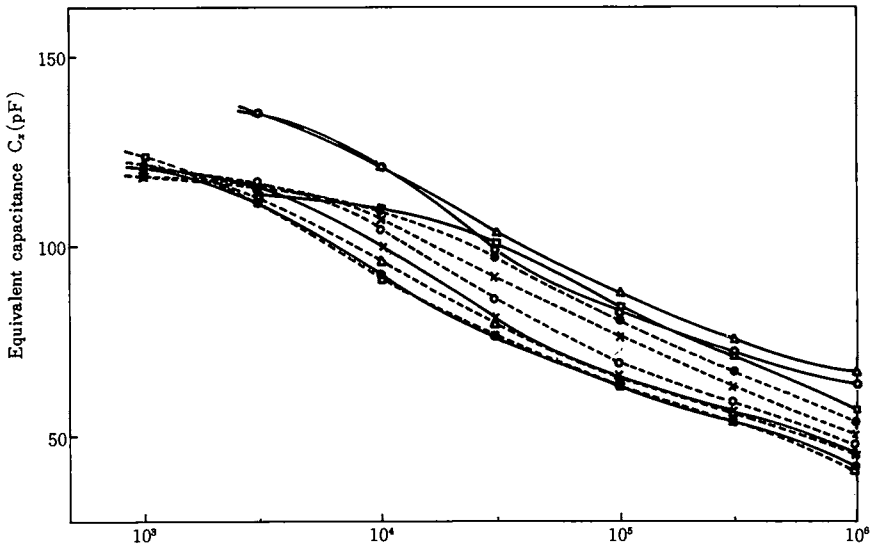


Fig. 3(a) Frequency dependences of equivalent capacitance.
 (PAN-500(220) in the second temperature cycle)
 Solid line : rising process
 (●)41°C, (×)58°C, (○)82°C, (△)100°C, (□)122°C
 Broken line : falling process
 (●)101°C, (×)84°C, (○)61°C, (△)42°C, (□)30°C

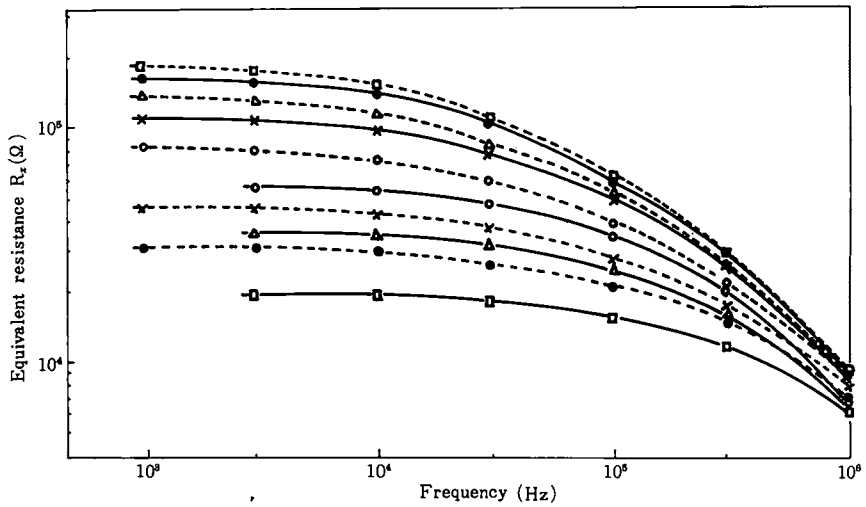


Fig. 3(b) Frequency dependences of equivalent resistance.
 (PAN-500(220) in the second temperature cycle)
 The symbols are identical with those in Fig. 3(a).

れている。概説すれば PAN-500 (200) については C_x は 20 pF 前後, R_x は $10^2 \Omega$ の桁で共に小さく, 測定周波数領域で変化は単純かつ微小である。また温度変化に伴うヒステリシスは, C_x ではかなり大きい傾向は単純であり, R_x では判然としない程度に小さい。それに対して PAN-500 (220)

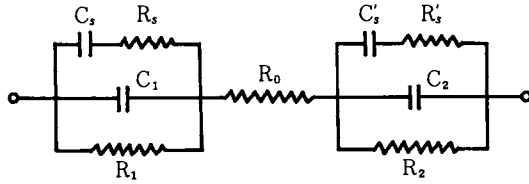


Fig. 4 Equivalent circuit of PAN-500(220).

では $1 \times 10^3 \text{ Hz}$ で約 150 pF とかなり大きい $1 \times 10^6 \text{ Hz}$ では数 10 pF 前後と急激に減少し, R_x もそれに対応して $1/40$ にも減少する。また C_x については温度の昇降に伴いかなり大きな比率で不規則, 不安定な変動が存在することは明らかである。一般に半導体化した PAN 熱処理物の等価回路は Fig. 4 と推定され⁶⁾, 半導体母体 R_0 の他に電極との境界部分に容量 C_1, C_2 , ほぼオーミックな抵抗 R_1, R_2 , さらにそれらに並列に C_s, R_s と C'_s, R'_s で示された半導体化が不十分と見られる部分がある。各要素値は実際上測定周波数範囲で一定である。なお C_s, C'_s の生因としては数種の場合が考えられ, 特にその温度依存性から Shockley-Read 型表面準位容量 $C_{ss} \propto f(x, T)[1 - f(x, T)] / T$ (ただし f はフェルミ関数, $x = E_t - E_F$, E_t, E_F は表面準位とフェルミエネルギー, T は絶対温度) と見られないこともない。しかし作製条件を種々に変えてもつねに高温で容量が減少するなどの事実から, 結論としては C_s, C'_s は共役化が不十分で伝導不可能な部分の示す容量であり, R_s, R'_s はそれに続く高抵抗部分であると推察される⁶⁾。さて PAN-500 (200) の C_x, R_x の周波数依存は小さく, しかもその変化領域が高周波側に存在し, ことに数 10°C 以上では測定上限 1 MHz よりかなり高周波側にある。このように C_x, R_x の周波数依存の全貌は不明であるが, 低周波側の C_x が低温では比較的大きく高温程減少するのは, 前報⁶⁾に記したように C_1, C_2 にはほぼ均一に共役化が不十分で C_s, C_s

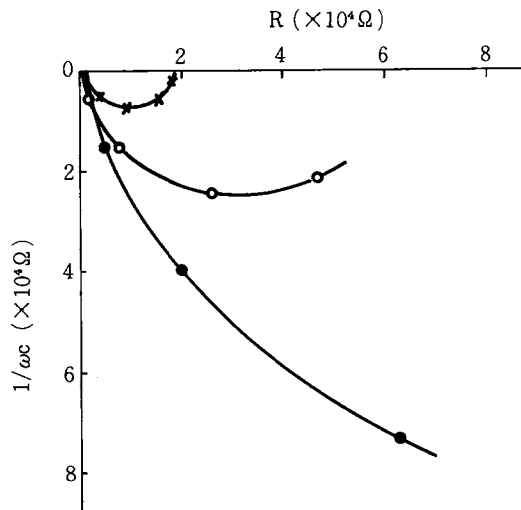


Fig. 5 Locus of impedance $Z = R - j(1/\omega C)$.
(PAN-500(220)) (●) 22°C, (○) 77°C, (×) 118°C

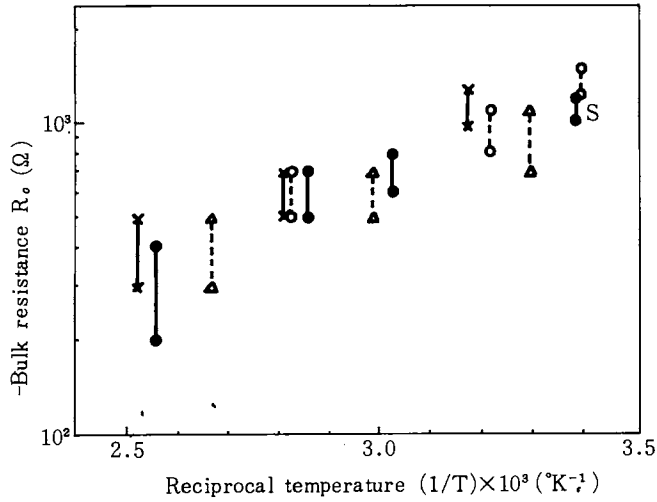


Fig. 6 Temperature dependences of bulk resistance.
(PAN-500(220))
 (●) the first rising process
 (○) the first falling process
 (×) the second rising process
 (△) the second falling process
 S: starting point

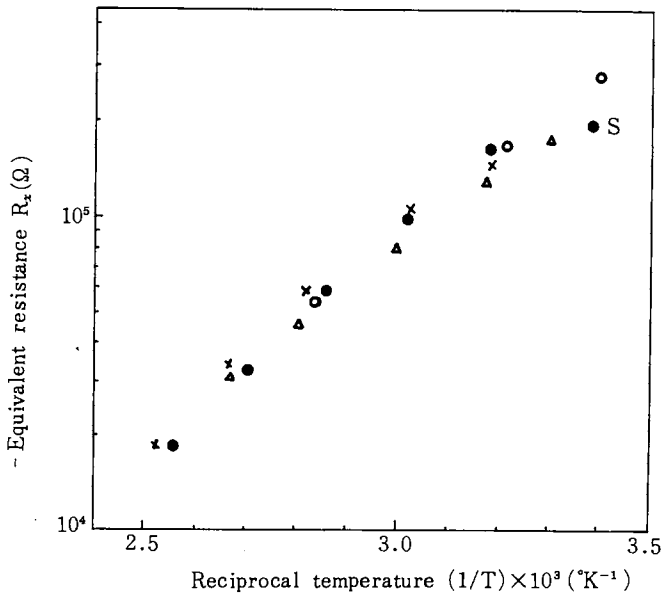


Fig. 7 Temperature dependences of equivalent resistance.
(PAN-500(220) at 1kHz)
 The symbols are identical with those in Fig. 6.

と同様の $C-R$ 変換にもとづく温度依存性のある容量が存在するためであり、前述のヒステリシスはその変換に伴って現われたものと推察される。つぎに PAN-500 (220) に関しては、その低周波側の特に低温側で C_x が相当に大きいのは、かなり大きな C_s, C', R_s, R' の存在によるもので、その影響はたとえば Fig. 2(a) で室温付近の 1×10^4 Hz 以下で顕著である。一般に実測曲線に適合するように各要素の値を求めるのは容易ではないが、 R_o に関しては Fig. 5 のように試料素子を $R-j/\omega C$ で表現したインピーダンス図において、周波数無限大に相当する、曲線と横軸との交点から求められ、

その温度依存性は Fig. 6 となる。なお Fig. 2(b) で明らかなように 1kHz 以下における R_x の変化は小さいと推定されるので、粗い近似として 1kHz における R_x の値はほぼ直流値に等しいと見、さらに R_o が R_x にくらべてはるかに小さいことを考慮すると、その周波数における R_x の値は近似的に R_1+R_2 を表わしていると考えられる。Fig. 7 にはその値の温度依存が示してある。Fig. 6 と Fig. 7 を比較すると、伝導の活性化エネルギーは電極との境界部分では 0.21~0.30eV で母体の 0.13~0.15 eV よりもかなり大きく、また概略の推定をするために、 C_1 と C_2 、また R_1 と R_2 が近似しているとすると、比誘電率を 5 と見て⁹⁾、境界部分の固有抵抗は母体のその凡そ 10^3 倍であり、したがって境界部分では母体に比べて共役化がかなり不完全であることを想像させる。また温度サイクルにおける履歴や不規則性は、 R_x については不明確であるが、 C_x については Fig. 2(a), Fig. 3(a) に見るように明白に存在し、主なものとしては Fig. 2(a) の 80°C から 38°C への降温、また Fig. 3(a) の 58°C から 82°C への昇温に際して、後述の理由から、突然 C_1 , (C_2) のそれぞれ減少、増加がおこったと見られ、さらに低周波側に現われる C_s , (C'_s) に関しては、Fig. 2(a) では室温からの昇温に伴う漸減、降温の際の漸増が、また Fig. 3(a) では 100°C から 122°C への昇温における急激な減少が推定される。すなわち C_1 , (C_2) の突然の変化と C_s , (C'_s) の温度依存とは傾向が逆である。ここでまず Fig. 2(a) で 80°C から 38°C へ降温する際の C_x の突然の変化が、 C_1 , C_2 の急激な変化に起因していると思われる理由を Fig. 4 を用いて述べる。簡単のため前報⁹⁾ に記したように、低周波側で寄与の大きい C_s , R_s 分枝を省略した等価回路を対象とすると、その場合の実効並列容量は

$$C_x = C_p / [\{ (R_o/R_p) + 1 \}^2 + (\omega C_p R_o)^2] \quad (1)$$

(ただし C_p , R_p は後記の各式に明らかなように R_o が短縮された場合の実効並列容量、並列抵抗であり、 ω は角速度)。 $\omega \neq 0$ では $R_o < R_p$ であるから $C_x^o \neq C_p^o$ となる。しかして C_x^o の実側値は高々 150pF であるから、 $C_p < C_p^o$ である C_p は当然 150pF 以下であり、したがって考慮する周波数範囲を 3×10^5 Hz 以下とすれば、 R_o は高々 $1 \times 10^3 \Omega$ であるから $(\omega C_p R_o)^2 \ll 1$ が成立する。したがって R_o を短絡した Fig. 8 を考えると、

$$C_p = C_p^o + (C_p^o - C_p^\infty) / (1 + \omega^2 \tau_c^2) \quad (2)$$

$$C_p^o = C_1 C_2 / (C_1 + C_2) \quad (3)$$

$$C_p^\infty = (R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2) / (R_1 + R_2)^2 \quad (4)$$

$$\tau_c = R_1 R_2 (C_1 + C_2) / (R_1 + R_2) \quad (5)$$

ここで C_p^∞ , C_p^o の右肩の添字 ∞, o はそれぞれ周波数 $f = \infty, 0$ における値であることを示している。

なお R_p についてはここで必要な

$$R_p^o = R_1 + R_2 \quad (6)$$

だけを記しておく。いま C_1 , C_2 が一定で、一方 R_1 , R_2 が伝導に関してひとしい活性化エネルギーを持ち、したがって温度に対して同一比率で変化する簡単な場合を考える。たとえば R_1 , R_2 が増大する低温では(3), (4)より C_p^o および C_p^∞ は変らないが、(5)で表わされる τ_c は増大して C_p の周波数依存を表わす曲線は周波数軸に平行に低周波側にずれる。ただし C_s , R_s の存在に関しては Fig. 9 の変換式

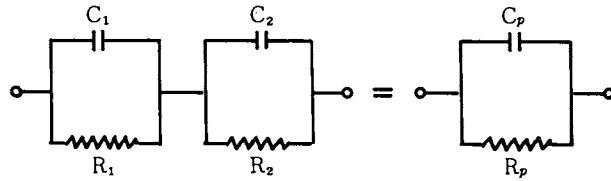


Fig. 8 Simplified equivalent circuit and its transformation.

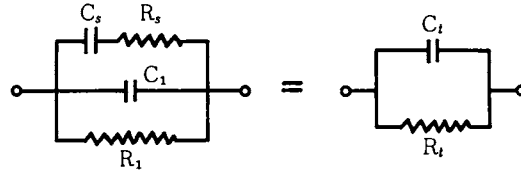


Fig. 9 A part of equivalent circuit showed in Fig. 4 and its transformation.

$$C_t = C_1 + C_s / \{1 + (\omega C_s R_s)^2\} \quad (7)$$

によって、特に低周波側において ω に依存する分母の後項が C_1 に付加されるだけである。したがってたとえば前記の 80°C から 38°C への降温の際に曲線が水平に低周波側に移行するのではなく、ほとんど垂直に降下した形になるのは、(3), (4)において温度降下に伴う R_1, R_2 の増加と同時に後記の別の理由で C_1, C_2 が減少して C_p^{∞}, C_p^0 が共に小さくなり、一方 τ_c は(5)によってほとんど変わらない場合であると解釈される。なお $C_s, (C'_s)$ の温度変化については、電極との境界部分で共役化が不完全な箇所では温度変化に伴って $C-R$ 変換がおこる⁶⁾ためと推察され、 $C_1, (C_2)$ にもその傾向が認められた。ここで各容量の温度依存の傾向を前報⁶⁾の場合と比較して見る。まず $C_1, (C_2)$ については、PAN-500 (200) の Fig. 1(a) (C_s, R_s 分枝はほとんど存在しない。)においては、温度降下によって幾分増大し、この傾向は PAN-500 (220) の $C_s, (C'_s)$ および前報⁶⁾の $C_s, (C'_s); C_1, (C_2)$ と同じである。(傾向1とする。)しかし前述のように PAN-500 (220) ではおよそ $80\sim 40^\circ\text{C}$ で突然この傾向とは逆の傾向がおこっている。(傾向2とする。)なお $C_s, (C'_s)$ にも 100°C から 122°C への昇温において突然の変化が認められるが、その変化は傾向1の温度依存性を維持しており、ただ変化が繰り返される際にヒステリシスを伴って急激におこったに過ぎない。したがって傾向2を示す $C_1, (C_2)$ の突然の変化分だけは傾向1を現わす通常の場合と切りはなして考えるべきであろう。そしてこの異常と見える $C_1, (C_2)$ の突然の変化はたまたまこの試料の小部分と電極との間に接触不十分な箇所が存在し、温度によって電極との間隙長が変わったのでであろうと推察される。なお筆者らが過去に取り扱った範囲の試料(ただし電極は Ag)では、 200°C 付近の熱処理を十分におこなわない場合には、恐らく種々の半導体化への化学反応過程の未了が原因となって、特に雰囲気中に大気が残留する場合には、数 100°C に加熱した試料には光沢が少なく、また機械的強度も小さく、さらに交流特性を表わす等価回路にはかなり大きな $C_s, (C'_s)$ が出現する。他方熱処理に留意し、 200°C 付近を十分な時間加熱した場合には、光沢があり、機械強度も大きく、また交流特性には $C_1, (C_2)$ は別として、 $C_s, (C'_s)$ はほとんど存在しない。かくして前報⁶⁾に述べたように、 $C_s, R_s; C'_s, R'_s$ は共役化が不完全で、電極との境界部分では固有抵抗が大きくなっていることを示し、その部分特に外表面近くでは、雰囲気が不適当な場合には誘電的な $C_s, (C'_s)$ を形成し、それに続く高抵抗部分が $R_s, (R'_s)$ を形成しているのであろう。また同じく境界部分であっても不完全共役化がほぼ均一に分布する場合は、厚み方向のかんりの部分が容

量成分で占められ、容量部分と値の小さな抵抗部分とが交互に相当数直列に存在し、測定周波数範囲では粗い近似として損失のない単一の容量成分として表わすことができるのであって、そのような状態が C_1 , (C_2) のすべてではないであろうが、少なくともその 1 部に含まれていると推察される。

4. 結 言

200°C 付近の熱処理が、時間的に不足で、かつ炉内の N_2 雰囲気にも微量ながら大気が残留している場合は、その後の数 100°C までの加熱によって半導体化した試料には、共役化が不完全となった表面部分が層状をなして存在することが、前報⁶⁾に引続いてその周波数特性から確認された。ついでそのような周波数特性が、周囲温度を繰り返し昇降して求められたが、その際のヒステリシスは、200°C 付近の処理の十分なものでは、実効容量には存在するが、実効抵抗にはほとんど現われず、他方同処理の不十分なものでは、実効容量、抵抗共に著大で、不完全共役化部分の構造がかなり不安定であることは明らかである。さらに実効容量について、同報告に記した温度依存性とは別に、逆の傾向をもった突然の変化もまた認められたが、後者は前者のような温度変化に伴う容量—抵抗変換にもとづくものではなく、たまたま電極との接触不十分の箇所が存在したことが原因と思われ、その周波数特性は同報告で決定された等価回路において、一部容量要素の値が変化したとして説明される。

おわりに、原試料を作製願った日本エクスラン工業株式会社研究部各位ならびに実験に協力された本学の柿本芳雄氏に感謝します。

文 献

- 1) たとえば進藤, 中西, 森田: 日本化学会第 19 回年会講演予稿.
- 2) 清水, 地引, 家城, 講口, 天野: National Technical Report, 7 (1961) 320.
- 3) 大東弘二: 工業材料, 13 (日刊工業, 1965) 19.
- 4) W.D. Brennan, J.J. Brophy and H. Schonhorn: Organic Semiconductors, MacMillan, (1963) 159.
- 5) 伊藤, 大江, 小島: 応用物理, 40 (1971) 1079.
- 6) 伊藤: 応用物理, 43 (1974) 577.

(昭和49年5月9日受理)