

熱分析の測定ノウハウ TSC 測定法

—フィルム・粉体試料の測定—

平山 泰生*・セリヅ ラニ*

1. はじめに

熱刺激電流（Thermally Stimulated Current, 以下 TSC と略す）測定法は、高分子材料の緩和現象や半導体電子材料のトラップ電荷の評価など研究・開発・品質管理に有効なツールとして活用されている。特に、高分子材料については、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手法として 1994 年に JIS 化 (K 7131) されている⁽¹⁾。

また、最新の装置では fA (10^{-15} A) オーダーの極微小の電流計測が可能ことから、帯電・誘電・絶縁などの電気的特性をはじめ、半導体電子材料におけるトラップエネルギーの深さやトラップによる空間電荷量なども評価の対象となっている^{(2)~(4)}。

微少な電流を精度よく測定するために、試料調整や電極確保については留意すべき手順やノウハウが必要となっている。本稿では粉体材料や液体材料を例に、試料の調整や前処理及び測定手順について紹介する。

2. 高分子の測定

2.1. フィルム・シート

高分子フィルムやシートの測定は、試料を保管しておいた環境によって変化することがあり、特に吸湿性のある極性高分子や比較的低温で結晶化などが進行する試料については注意が必要である。

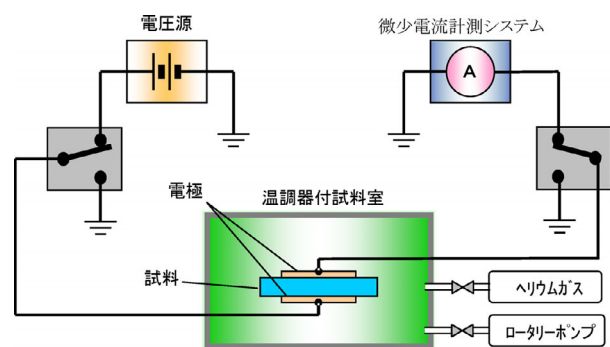


図1. TSC 測定装置の構成。

試験片の状態調節に関しては、JIS K 7100 に詳しく記載されているが、JIS K 7131 では、温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 及び相対湿度 $50 \pm 5\%$ において 48 時間以上の状態調節を行うことが規定されている⁽¹⁾。

試料表面が平滑でない場合や、オレフィン系高分子などの極性の小さな試料の場合には、金蒸着や導電性塗料等の塗布を行い、上部電極と下部電極の接触を確保するとよい。この蒸着時に発生する発熱により、高分子試料のモルフォロジーが変化する場合もあるので注意が必要である。一般的には金やアルミニウムなどを使用することが多いが、蒸着時の発熱量の少ない電極材料としてはビスマスが推奨される。

また、ガラス転移温度付近で形状を保てなくなるような試料の場合は、図2のように蒸着面に銅線を銀ペーストで貼り付け、直接プローブ端子に取り付ける方法も有効である。この方法は、試料成型時に内部歪や内部応力を持つ試料の場合にも応用可能である。

試料の厚みは温度分布を考慮すると、薄い方がよく、JIS K 7131 では $100 \mu\text{m}$ 以下が推奨されている。厚い試料を測定せざるを得ないときは、昇温速度を $1 \sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 程度に低めに設定すると温度分布は改善される。

図3に典型的な測定手順を示す。分極過程と脱分極過程からなり、分極（または電荷トラップ）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や電荷トラップを生じさせ、主に昇温過程での脱分極や脱トラップ現象を電流として観測する⁽⁴⁾。

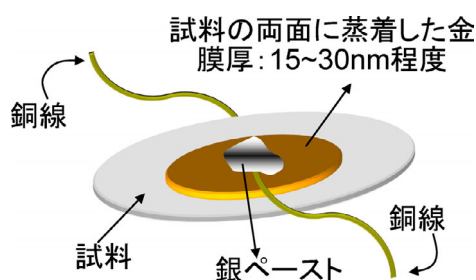


図2. フィルム試料の電極の確保例。

* 株式会社リガク 熱分析事業部分析グループ

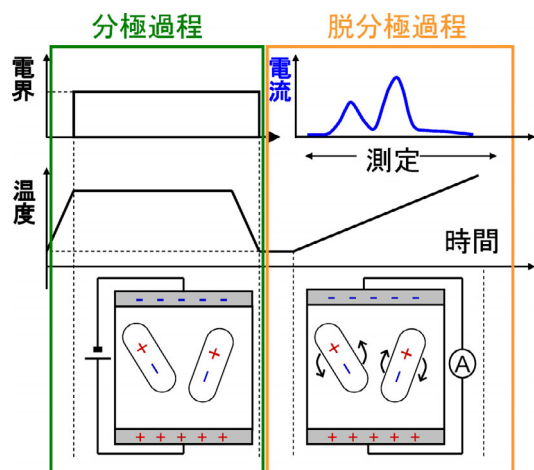


図3. TSC 測定手順.

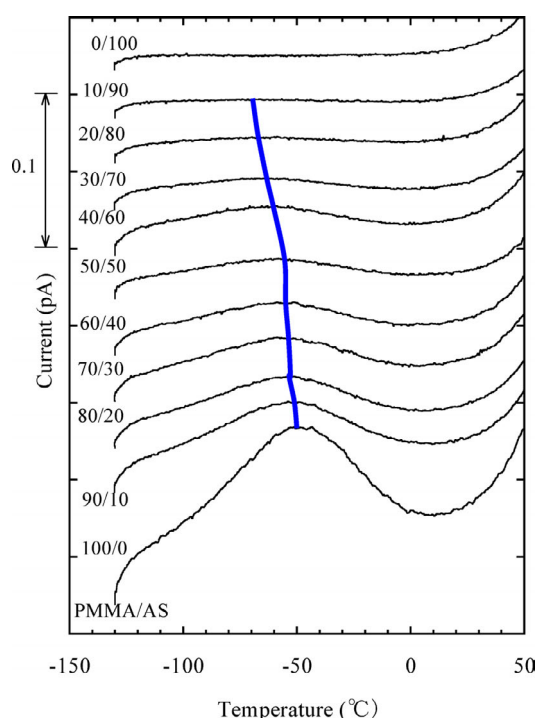
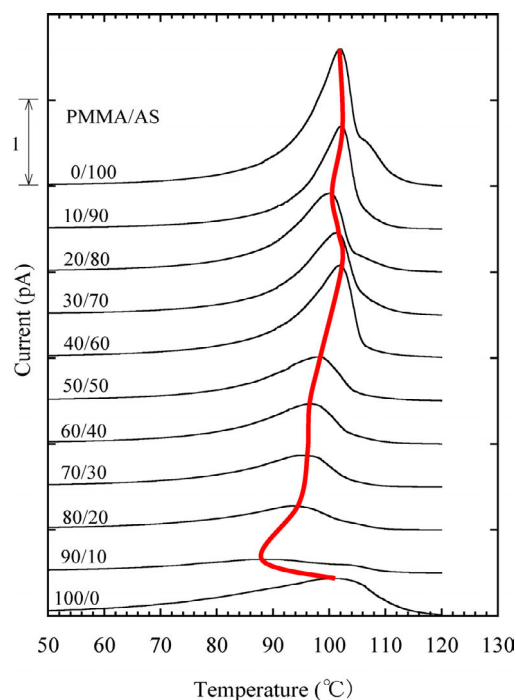
図4. TSC グローバルスペクトル（低温部： β 転移）とピーク温度のシフト（青線）.

図4及び図5は高分子ブレンドフィルムの測定例である。使用した試料は、ポリメチルメタクリレート (PMMA) とアクリロニトリル-スチレン共重合体 (AS) のブレンドで、下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature: LCST) を持つ試料として知られている⁽⁵⁾⁻⁽⁸⁾。

本試料の試料調整や測定時の留意点としては、臨界温度以上になると相溶していた試料が2相に相分離してしまうため、測定中ではもとより、試料作成や調整の際にもこの臨界温度を超えないようにすることが必要である。

この測定では PMMA/AS が重量比で 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100 となるようにして製膜したものを、これらのフィ

図5. TSC グローバルスペクトル（高温部： α 転移）とピーク温度のシフト（赤線）.

ルムにて相分離が起こらない温度範囲（LCST 以下の温度）でプレス成型することにより、0.1 mm 厚のフィルム状の試料を、図2のように蒸着面に銅線を銀ペーストで貼り付け、直接プローブ端子に取り付ける方法にて行った。

TSC 測定は、110℃で30分100 V/mmの条件下で分極させ、これを-130℃まで冷却した。これを7℃/minの昇温速度で加熱し、このときの脱分極電流を温度とともに計測した。

図4に示されるように AS のブレンド比率が増加するにつれ、転移温度は低温側にシフトしている。この結果から PMMA の C-C 結合周りにおけるエステル基の束縛回転運動による β 緩和過程の低温へのシフトは、AS 鎖が存在することにより PMMA 鎖との分子間相互作用が弱まり、その束縛回転運動が促進されるため生じると推察される。これは AS 鎖と PMMA 鎖の異なるミクロな構造（＝局所秩序）が通常とは異なり、誘電活性を打ち消し合ったためと考えられる⁽⁹⁾。また図5に示されるように、高温側の主鎖のミクロブラウン運動に起因する α 緩和過程については、運動性を促進する効果は特異点を持ち、その値は AS の重量パーセントが 10 wt% 程度であることがわかった⁽⁹⁾。

2.2. バルク

バルク試料の場合は、対象となる部位を温度や歪の影響をなるべく受けないように切り出し、図2と同様に蒸着面に銅線を銀ペーストで貼り付け、直接プローブ端子に取り付ける方法が望ましい。

射出成型品やブロー成型品では、内部歪や内部応力

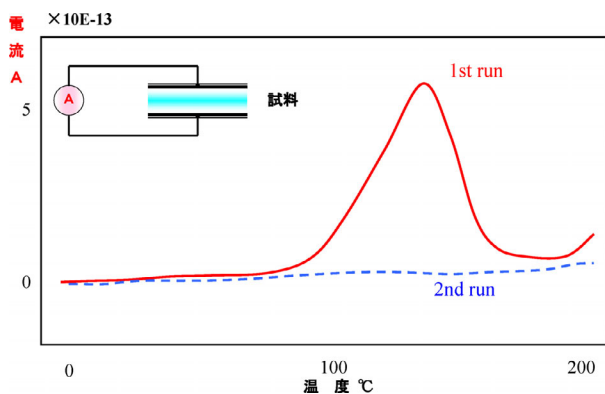


図 6. 内部歪を持つ高分子試料の典型例。

が試料内に生じている場合もあり、ガラス転移以上に昇温するとこの歪や応力が開放される場合がある。このような開放の過程を確認するには、分極処理を行わずに電流計を繋いだ状態でガラス転移温度以上まで昇温測定を行うとよい。内部歪など影響で試料の分子鎖の一部に、ある秩序が生じており、無秩序の状態より僅かに誘電率が変化している。この内部歪などの開放がガラス転移温度近傍で生じるため、再度無秩序の状態に戻り、微少な誘電率の変化が電流として観測される。エレクトレットでも同様にピークやショルダーが観測されることがあるが、前者は再昇温を行うとピークが消失し（図 6）、後者は繰り返して観測されることが多い。

3. 粉体試料の測定

粉体試料の測定はトナーや静電粉体塗料の帯電特性を評価する場合と医薬品や澱粉などの転移現象を評価する場合がある。それぞれ試料調整や測定手順に違いがあるので、それぞれについて以下に紹介する。

3.1. トナー

トナーや静電粉体塗料において、試料物質中の電荷挙動を評価することは帯電保持性能などの実用性能と直結した有用な情報を与えてくれる。粉体のように伝導機構が複雑な試料でも、実電荷の脱トラップによる TSC が電荷輸送過程の影響をほとんど受けずに観測できることが知られており⁽¹⁰⁾、TSC は荷電粒子の運動、すなわち電流を直接観測することが可能であることから、電荷トラップに関する評価手法として有効な評価手段となっている。以下にトナーの帯電保持特性を評価する際の試料調整に関する注意事項と測定手順について紹介する。

まず図 7 のように、トナー測定用のアルミ皿にスライドガラスなどを利用して表面がフラットになるようにトナーを充填する。このときスライドガラスを横に滑らしたりする際に帯電しやすいので除電マットや除電ブローア等を使用するとよい。また荷電前の表面電位を表面電位計にて確認しておくことが推奨される。

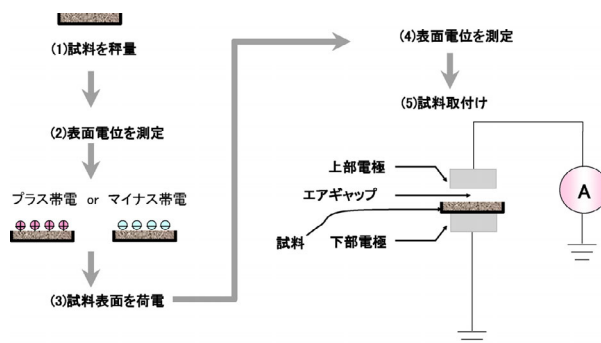


図 7. トナーの試料調整手順。

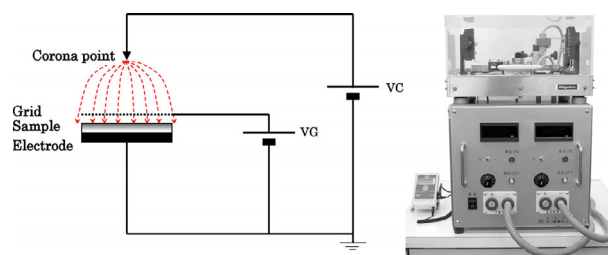


図 8. コロナ荷電装置。

次にコロナ荷電装置などで試料表面の荷電を行い、表面電位計で荷電直後の表面電位を測定する。従来はスコロトンなどを用いたコロナ荷電が主流であったが、近年は摩擦帯電方式に置き換えられている。コロナ荷電でも摩擦帯電方式と同等の測定結果が得られることが報告されている⁽¹¹⁾。使用する電極は図 7 のように上部電極と下部電極が一定の距離（2～5 mm）に固定された非接触（エアギャップ）法にて行う。荷電された試料は時間とともにキャリアが拡散したり、気中に放出されたりするためできるだけ早く下部電極に試料をセットし測定した方がよい。試料間のばらつきを無くすためには、荷電してから測定をスタートするまでの時間を決めておくといい。図 8 のコロナ荷電装置にてニードル電極電圧 VC（-20 kV）、グリッド電圧 VG（-1 kV）にて 1 分間荷電した試料を用いて TSC 測定を行った。

図 9 はマイナス荷電して使用するトナー（n タイプ）の測定例である。使用したトナーはポリエステル樹脂／カーボンブラックを主成分とする市販品で、68°C 付近にガラス転移によるキャリアの開放ピークと 84°C 付近に結晶相の緩和などによるピークが観測されている。ちなみにプラス荷電して使用するトナー（p タイプ）の場合は観測される電流ピークは正方向に流れる。

図 10 は上記試料の再現性結果であるが、良好な再現性を示している。また図 11 は室温にて飽和水蒸気中に 24 時間置いておいた試料を同様にコロナ荷電装置にて荷電した試料との比較データである。湿潤状態の試料では、リーク電流が増加するため帯電保持特性が悪くなり、TSC ピーク電流が減少することが観測さ

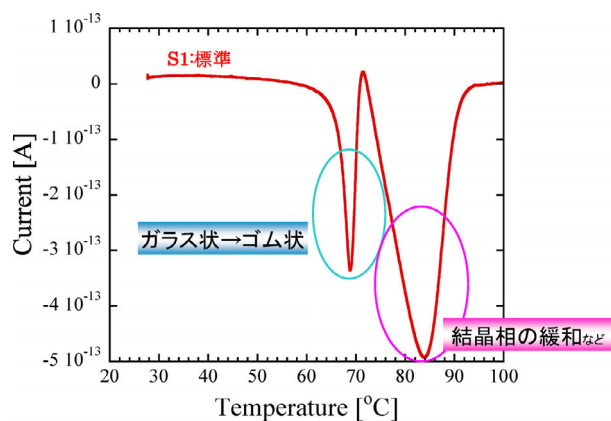


図 9. トナーの TSC 測定.

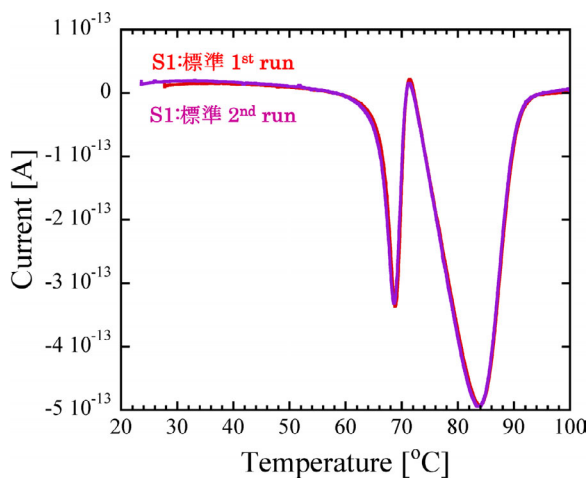


図 10. 標準トナーの TSC 再現性測定.

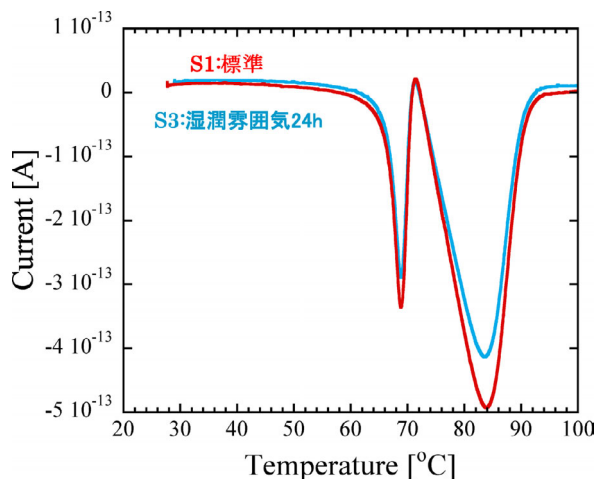


図 11. 湿潤トナーと標準トナーの TSC 比較.

れた。

3.2. 医薬品

医薬品の結晶状態を評価する方法として、従来、粉末 X 線回折 (XRD) や示差走査熱量計 (DSC) などの熱分析装置が主要な分析手段として利用されている。近年、複雑な結晶多形が増えてくるとともに判別や解析が困難になってきており、特に医薬品の貯蔵安定性に

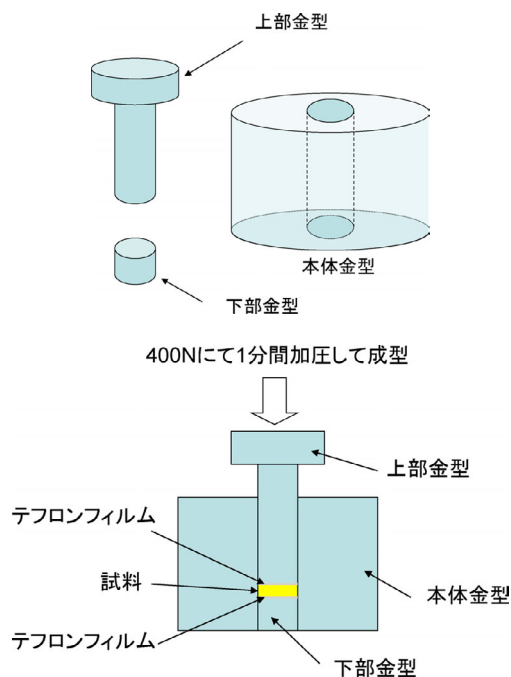


図 12. 医薬品の試料調整プレス金型と手順.

関する評価として、微量な非晶質成分の定量化は重要な課題のひとつとなってきた。非晶質状態の医薬品は、結晶状態の医薬品に比べて不安定な状態にあり、そのため、固形製剤中の非晶質部分が結晶化したり、逆に結晶部分が非晶化または他の結晶多形へ変化したりして薬効が変わることがある。一般に結晶化度の異なる医薬品の場合には、物理化学安定性、溶解性が著しく異なることが知られている。特に品質管理上、問題となってくる非晶質の割合は数 % 以下といわれ、XRD や DSC では測定が難しい領域である。

ここでは、抗アレルギー剤として使用されていたテルフェナジンについて、非晶部分のガラス転移過程を TSC にて測定し、高結晶化度医薬品の微量非晶質分の定量を例に、試料調整に関する注意事項と測定手順について紹介する。

試料は結晶化度 100% の試料とその試料をボールミルにて粉碎し、非晶化した試料を所定の割合 (結晶化度 50~100%) で混合した後、約 20 mg 秤量して直径 7 mm のプレス金型 (図 12) で 400 N の圧力を加えて成型したものを使用した。試料の厚みは 0.65 mm である。TSC の測定条件は、85°C で 5 分 1×10^5 V/m の条件下で分極させ、0°C まで冷却保持した。これを 5°C/min の昇温速度で加熱し、このときの脱分極電流を計測した。

図 14 は結晶化度の異なる各試料の TSC スペクトルである。結晶化度 100% を除くそれぞれの試料で 60°C 近傍に非晶部分のガラス転移ピークが観測されている⁽¹¹⁾。またそれぞれの結晶化度と転移ピークの面積を比較することにより、図 15 に示す良好な検量線を得

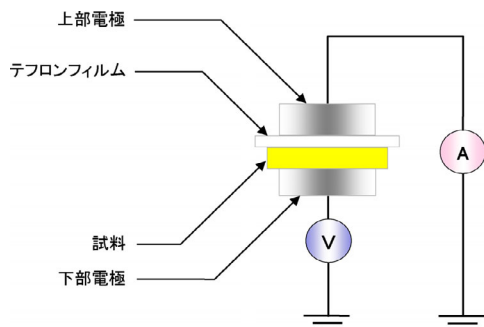


図 13. 医薬品の試料調整手順 (試料取り付け例).

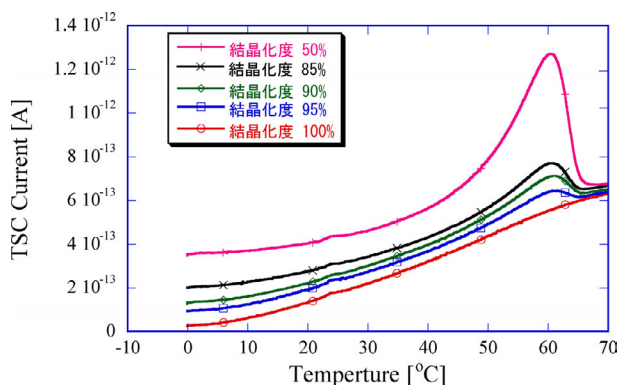


図 14. テルフェナジンTSC スペクトルの結晶化度依存性.

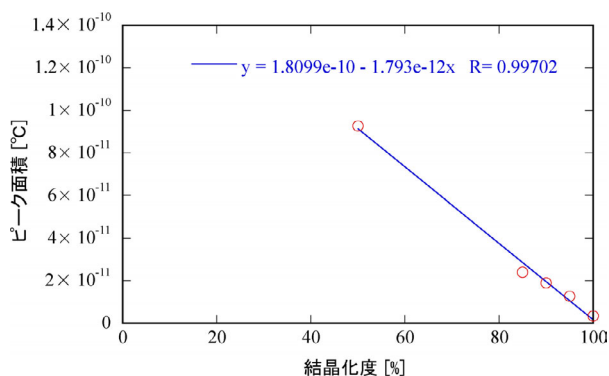


図 15. テルフェナジンの結晶化度とピーク面積の関係.

ることができた。

これらの結果より、TSC 法による薬剤の非晶成分の評価は、これまで溶解度や XRD 等の従来の評価手法では難しかった高結晶化度試料中の微量非晶分の定量化に関して有力な手段であることがわかった。

今回の試料成型は図 12 の金型を用いてプレス成型を行ったが、試料によっては圧力を加えることによって結晶状態が変化するものもあるため、形状を保持するのであればプレス圧は低い方がよい。

3.3. 澱粉

一般的に澱粉の構造やゲル化特性は、XRD や DSC により評価される。この試料では、DSC や TSC 測定手法などを用いて澱粉のガラス転移現象をはじめとする様々な緩和現象の評価を行う。特に TSC 測定に関

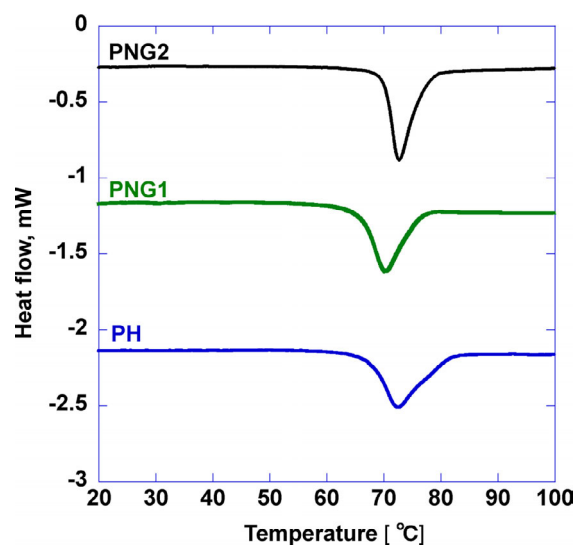


図 16. 各サゴ澱粉の DSC 測定結果.

して、試料調整や測定手順に関する注意事項を中心に紹介する。

試料調整は上述の医薬品同様にプレス成型を行った。使用した澱粉はフィリピン (PH) 及びパプアニューギニア産 (PNG1, PNG2) から抽出した生サゴ澱粉である。

それぞれの試料を約 20 mg 秤量し、直径 7 mm のプレス金型 (図 12 参照) で約 1 ton の圧力を加えて円盤状に成型したものを測定に使用した。TSC の測定条件は、80°C または 70°C にて 10 分間、100 V の条件下で分極させ、-30°C まで冷却保持した。これを 10°C/min の昇温速度で加熱し、このときの脱分極電流を測定した。

図 16 は産地の異なるサゴ澱粉のゲル化過程を DSC にて測定した結果である。試料 PNG1 と試料 PH は試料 PNG2 に比べ、ブロードなピークパターンを示し、高温側にゲル化温度がシフトしていることから結晶構造の違いが示唆され、より安定なアミロペクチン構造を持つと思われる。この結果は XRD による結晶子サイズ評価との相関が得られ、試料 PNG2 は他の試料より結晶子サイズが大きくゲル化温度も高いことが示唆された⁽¹³⁾。

図 17, 18 は同様の試料を TSC にて測定した結果である。図 16 の試料 PNG2 の測定結果では、4つのピーク (-125°C, -64°C, 29°C 及び 71°C) が観測された。低温側に観測された2つのピーク群は、束縛された並進運動または側鎖の局所的な運動⁽¹⁴⁾と考えられ、sub-Tg 現象が観測されたと示唆される。またこれらの低温側のピークは試料間での違いは、ほとんど観測されなかった。

さらに加熱により試料の変化を減少させ、室温近傍や高温側で観測される分子運動をより明らかにするた

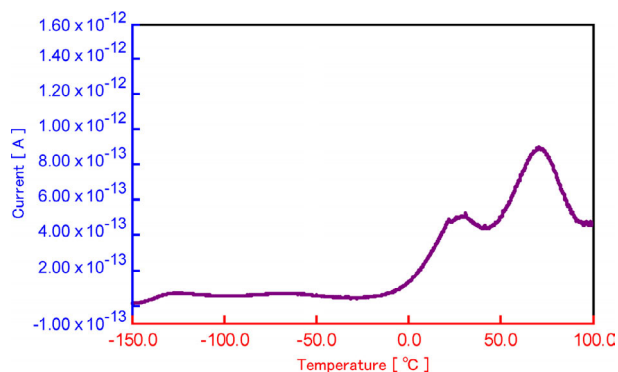


図 17. サゴ澱粉 (PNG2) の TSC 測定結果.

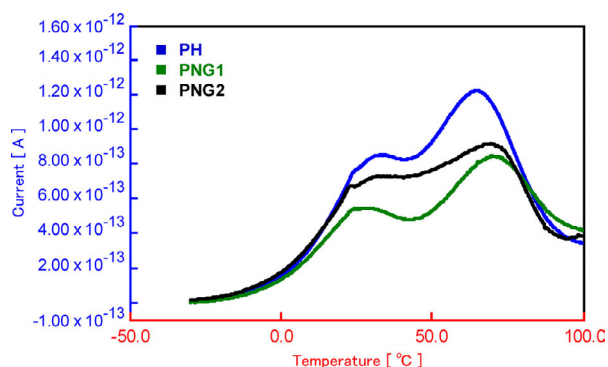


図 18. 各サゴ澱粉の TSC 測定結果.

め、分極温度を 70°C にして測定を行った。これらの結果から、室温付近で観測されるピークは束縛された水分と考えられ、粒子の大きさに依存する結果が得られたと思われる。また高温側でみられるピークは 65°C 付近から 70°C までに観測され、DSC 測定によるゲル化ピークトップ温度より低い温度でみられることから、サゴ澱粉の主なガラス転移と考えられる。またピークの大きさは非晶質の量の違いが反映されたと思われる。

このように同一種のサゴ澱粉であっても産地による違いが明確になり、有効な評価手段であることが判った⁽¹³⁾。

4. 用途

TSC 測定法は 40 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きており、下記のような幅広い用途がある。

- ①医薬品の結晶多形や微量アモルファス成分の評価^{(15),(16)}
- ②高分子材料の転移現象や相溶性の評価^{(4),(9),(17),(18)}
- ③トナーやエレクトレットの帯電保持特性^{(19),(20)}
- ④有機・無機半導体のトラップ特性評価⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾
- ⑤燃料電池：固体高分子形電解質膜の評価
- ⑥太陽電池・有機薄膜太陽電池の劣化特性⁽²⁵⁾⁻⁽²⁷⁾
- ⑦液晶材料の相転移や劣化特性の評価⁽²⁸⁾
- ⑧水のミクロ構造に関する評価⁽²⁹⁾

参考文献

- (1) JIS K7131 (1994).
- (2) 電気学会技術報告 (II 部) 第 194 号 (1985).
- (3) 池崎和男：静電気学会誌，**24** (2000), 193–200.
- (4) 清水 博：理学電機ジャーナル，**24** (1993), No. 2, 29–38.
- (5) 井上 隆，市原祥次：ポリマーアロイ，共立出版，(1988), 15.
- (6) 高分子学会編：高性能ポリマーアロイ，丸善，(1991), 72.
- (7) M. E. Fowler, J. W. Barlow and D. R. Paul: *Polymer*, **28** (1987), 1177–1184.
- (8) T. Takahashi, J. Takimoto and K. Koyama: *J. Appl. Polym. Sci.*, **73** (1999), 757–766.
- (9) 平山泰生，渡辺 潤，高橋辰宏，小山清人：繊維学会誌，**597** (2003), 379–384.
- (10) 池崎和男，静電気学会誌：**22** (1998), 79–82.
- (11) 池崎和男，村田雄司：静電気学会誌，**30** (2006), 14–19.
- (12) 大石也寿子，平山泰生：第 41 回熱測定討論会 (2005).
- (13) セリヅ ラニ，平山泰生，佐藤博明，有井 忠，紺谷貴之，松坂ひとみ，岡崎正規：サゴヤシ学会 20th SSPS Annual Meeting (2011)
- (14) J. BeMiller and R. Whistler (Eds.): *Starch, Chemistry and Technology* (3rd Edition), (2009), Academic Press, 293–359.
- (15) Y. Ikeda, T. Hirayama and K. Terada: *Thermochimica Acta*, **431** (2005), 195–199.
- (16) 寺田勝英 (編集代表)：固体医薬品の物性評価，株式会社じほう，(2003), 166–169.
- (17) B. B. Sauer, P. Avakian, H. W. Starkweather Jr. and B. S. Hsiao: *Macromolecules*, **23** (1990), 5119–5126.
- (18) J. Vanderschueren, A. Janssens, M. Ladang and J. Niezette: *Polymer*, **23** (1982), 395–400.
- (19) 池崎和男：リガクジャーナル，**35** (2004), No. 1, 7–12.
- (20) 安野功修，利光平大：電子情報通信学会論文誌，**89-A** (2006), 183–189.
- (21) T. Matsushima, M. Yahiro and C. Adachi: *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007), 103505-1–103505-3.
- (22) T. Matsushima and C. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007), L636–L639.
- (23) T. Matsushima and C. Adachi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008), 1748–1752.
- (24) 安達千波矢 (編集委員長)：有機半導体デバイス—基礎から最先端材料・デバイスまで—，オーム社 (2010), 429–449.
- (25) 門 孝，野間裕介，早瀬修二：リガクジャーナル，**38** (2007), No. 1, 19–24.
- (26) Y. Noma, T. Kado, D. Ogata, Y. Hara and S. Hayase: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008), 505–508.
- (27) K. Kawano and C. Adachi: *Advanced Functional Materials*, **19** (2009), 3934–3940.
- (28) 矢田 真，堀米 操，中田秀俊，林 正直，藤沢 宣，相沢政男：日本レオロジー学会誌，**28** (2000), 119–125.
- (29) K. Sato, T. Koizumi and K. Okajima: *Analytical Chemistry*, **21** (2005), 331–335.