

可視化解析技術によるエレクトレット不織布の熱刺激電流分離と フィルタ性能の新しい評価

吉田 福蔵

教育センター

(2021年7月30日受理)

Separating thermally stimulated currents of electret non-woven fabric and
newly evaluating filter performance by visually analyzing of technologies.

by

Fukuzo YOSHIDA

Education center

Abstract

This study measured the thermally stimulated current (TSC) of an electret air filter. The TSC method can examine the charged state of not only the film insulation material but also the fiber structure. The experimental air filters used in this study consisted of eight types of polypropylene non-woven fabrics with different structures. The observed TSC spectrum exhibited a complex waveform that contributed toward multiplex traps. However, using the trap state visualization analysis technique developed by the author, the TSC spectrum could be precisely separated. As a result, it was found that deep activation energy of the trap, which had excellent air filter performance, had deep activation energy and that the heat resistance of the air filter can be improved by reducing the escape frequency factor due to additives.

キーワード ; 熱刺激電流, 不織布, エアフィルタ, トラップ, 離脱周波数因子

Keyword; thermally stimulated current, non-woven fabric, air filter, trap, escape frequency factor

第9回熱刺激電流測定法に関する研究会にて発表

(2018年12月11日, 産業技術総合研究所つくば中央第5事業所41棟2階会議室)

1. 緒言

現在、地球環境に関する問題や新型コロナウイルス感染防止対策の一環として、不織布フィルタの使用が活発となり、より高機能に向けて研究開発^(1~3)が盛んに行われている。特に、空気清浄機用のエアフィルタの使用環境が過酷になり、100℃あるいはそれ以上の使用温度での耐熱性保持が要求されている。エレクトレット化した不織布は、静電気によって塵埃を吸着(除塵)させるため代表的な素材であるポリプロピレン中に形成されるトラップの性質がフィルタ性能に大きな影響を与える。そのためトラップの物性を調べることは、不織布フィルタの性能向上に対して必要な情報を与えることができる。そこで有機・無機更にはフィルム・繊維と素材構造を問わずに材料中のトラップの振る舞いを電氣的に測定できる熱刺激電流(Thermally Stimulated Current, 以後、TSC)法^(4~5)は、高感度で有効な測定法となる。TSC法は半世紀以上の古い歴史を持つが、現在のAI知能を含め情報機器の発展・融合により、TSC測定系はシステム中に取り込まれている。

一方、データ解析つまり活性化エネルギー等の評価は、従来の評価法^(6~18)に頼っていた一面があった。しかしながら情報機器の進歩により、著者が開発したTSCスペクトルのトラップ状態可視化技術⁽¹⁹⁾は、一度の昇降温測定で得られた多緩和TSCスペクトル、つまりグローバルTSCの単一緩和部分を検出し、温度的に重複する複数の緩和現象を単一緩和に分離、その結果、諸物性をそして内包するTSC信号の個数まで確定できるまでになった。

本報告では、エレクトレット不織布の帯電処理法及び不織布構造の違いに着目し、フィルタ性能に大きな影響を与えるトラップを高感度TSC法で調べた。そしてTSCスペクトルの解析には、上述した可視化解析技術によってTSCスペクトルを分離、トラップの物性とエアフィルタ性能との相関にPCA統計処理^(20~22)を導入、エアフィルタとトラップの評価指標を提案した。

2. 実験

2.1 試料

TSC実験に用いた試験用エアフィルタの表面を電子顕微鏡で観察した。結果は図1に示す。No.1からNo.4およびNo.7, No.8はポリプロピレン樹脂(PP)のメルトブロー構造である。No.5とNo.6は、PPにポリエチレン樹脂(PE)を被覆したステープル構造である。

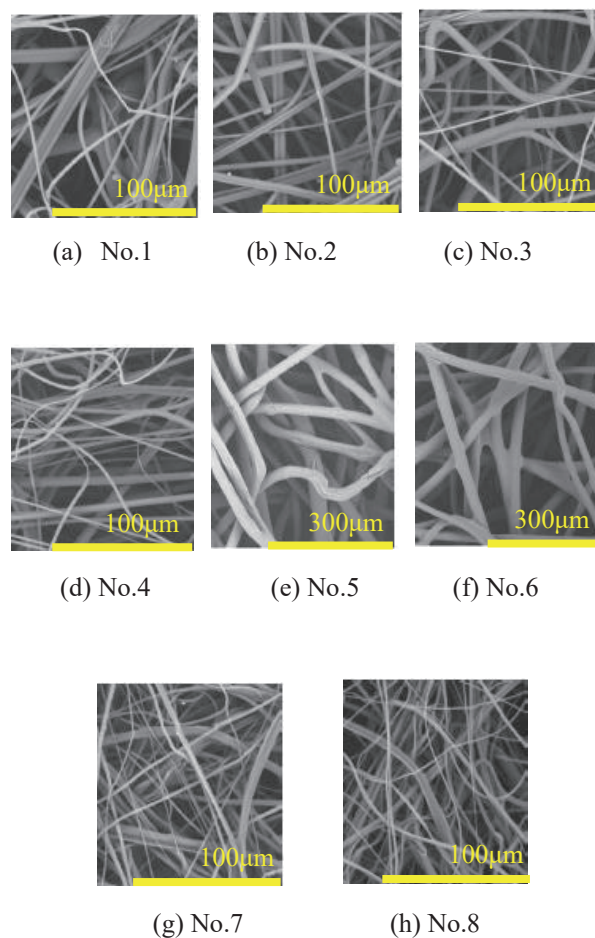


図1 試験用エアフィルタの電子顕微鏡写真

Fig. 1 Scanning electron micrographs of experimental air filters.

表-1には試験用エアフィルタの構造と帯電処理を示す。帯電方法は、直流および交流高電圧によるコロナ帯電(表中、CCと明記)と、純水の流動による

帯電, ハイドロチャージ(表中, HC と明記)の二種類で実施した. 添加剤は, 一般的なヒンダードアミン系光安定剤^(23~25) (表中, CS と明記)である.

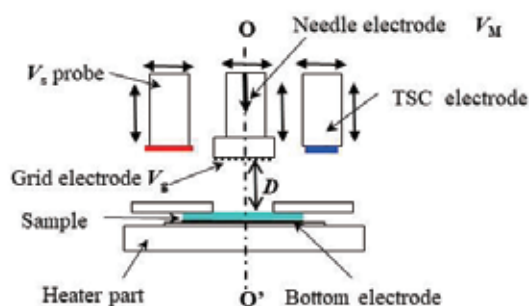
表-1 試験用エアフィルタの構造と帯電処理

Table 1 Physical properties of experimental air filters and charging treatment.

No.	帯電処理法	添加剤	目付 (g/m ²)	厚さ (mm)
1	CC	CS	125	0.68
2	CC	CS	142	0.75
3	HC	CS	26	0.40
4	HC	CS	26	0.43
5	CC	—	140	2.33
6	CC	—	80	0.89
7	HC	CS	26	0.30
8	HC	CS	27	0.32



(a) チャンバー内の電極部



(b)電極部構造

図 2 TSC 装置の電極部

Fig. 2 Schematic diagram of electrode configuration.

2.2 TSC 測定

TSC 実験装置の電極部構造を図 2 に示す. 図 2(b) に示す電極部構造でのサンプル場所に帯電処理後のエアフィルタを置き, TSC 電極部を O-O' 中心部に移動させ, エアフィルタ表面と上部電極間の距離を $D=0$ としてエアフィルタを挟み, 電極間を短絡状態にした. 図 3 には TSC 測定の動作図を示す. エアフィルタを電極部にセット後, チャンバー内を 10^{-5} (Torr)の真空にし, 室温付近から約 430(K)まで昇温速度(β)として 3(K/min)でエアフィルタを加熱した. つまり, コレクティング電圧(V_0)を短絡して外部回路に流れる電流, TSC を高感度微小電流計で測定した. そして図 3 に示すように一度の昇温操作(1st run)だけでなく, 1st run 後すぐに降温し, 再度, 昇温操作(2nd run)を行った. 今回の TSC 測定法は, 帯電処理であるのでバイアス電界 E_b を印加せず, 更に昇温中でも外部からの電圧を印加せず, まさに内部の帯電電荷等による変位現象のみを検出している. TSC の

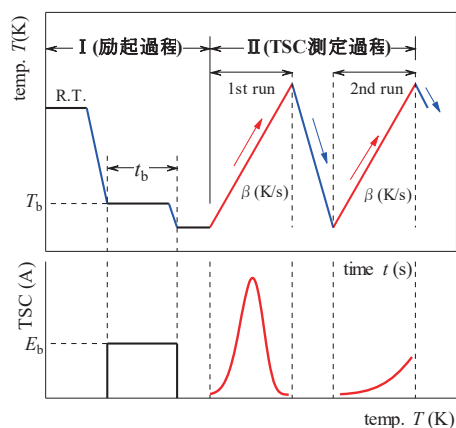


図 3 熱刺激電流の測定動作図

Fig. 3 Schematic diagram of TSC measurement.

変位電流は, 絶縁材料の電気分極であるので, 直流高電圧, 光励起そしてコロナ帯電等により, (a)原子分極, (b)双極子配向分極, (c)イオンの巨視的変位, (d)イオンの微視的変位, (e)実電荷の注入といったメカニズムによる脱分極, 脱トラップによる信号である. ポリプロピレン素材は, 無極性であるので電荷の注

入による実電荷によるトラップが主であると考えられる。しかし高分子材料は、結晶質、非晶質の複雑な高次構造を持つため、複雑な電導機構となるわけであるが、TSC 法はこれらの変位電流を高感度に検出できる。

3. 実験結果

3.1 試験用エアフィルタの性能

試験用エアフィルタの塵埃捕集効率 C (%), 圧力損失 P (Pa)そしてクオリティファクター Q_f (Pa^{-1})を調べた。(1)式は Q_f 値⁽³⁾の定義式である。表—2には、試験用エアフィルタのフィルタ性能を示す。 Q_f 値⁽³⁾は(1)式によって計算した。

$$Q_f = -\frac{\ln\left(1 - \frac{C}{100}\right)}{P} \times 100 \quad \dots\dots(1)$$

但し, C :捕集効率(%), P :圧力損失(Pa)

表—2 フィルタ性能

Table 2 Air filter performance.

No.	圧力損失 P (Pa)	捕集効率 C (%)	クオリティファクター Q_f (Pa^{-1})
1	12.7	45.5	4.78
2	13.8	50.3	5.07
3	11.1	89.2	20.1
4	13.5	87.9	15.6
5	4.0	33.1	10.0
6	2.9	36.8	15.8
7	53.3	99.7	10.9
8	57.9	99.5	9.15

図4には、圧力損失 P に対する捕集効率 C を示す。まず、No.1 から No.4 を比較すると、圧力損失はそのままで(約 13 Pa), 捕集効率が 47.9(%)から 88.6(%)へと大幅に向上しているのがわかる。つまり、捕集効率は帯電処理として CC 帯電よりも HC 帯電の方が良い結果を与えている。また No.4 と同

じ HC 帯電による No.7 と No.8 は、圧力損失としては高い(約 56 Pa)が、捕集効率は更に 99.6(%)まで向上している。CC 帯電のステープル構造の No.5 と No.6 は、圧力損失が 3.5(Pa)と低いが、CS 無添加であることから捕集効率としては 35.2(%)であった。

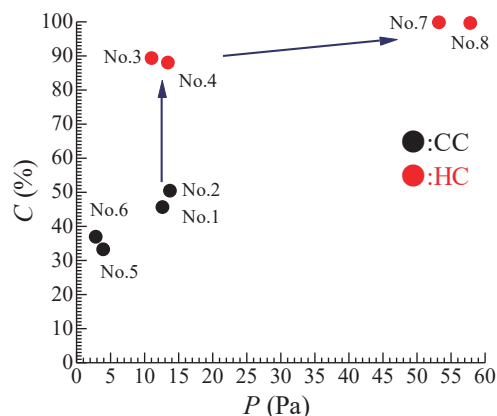


図4 圧力損失と捕集効率の関係

Fig. 4 Relation between collection efficiencies and pressure drops.

一方クオリティファクターは、(1)式に示すように捕集効率と圧力損失の両フィルタ性能を考慮した指標である。図5には各エアフィルタで計算した Q_f 値を示す。CS 添加エアフィルタの場合、HC 帯電(No.3, No.4, No.7, No.8)の捕集効率は、すべて 80(%)以上であるが、この内 100(%)付近の高い捕集効率を持った No.7 と No.8 は、No.3 と No.4 に比べ Q_f 値は逆に約 10 (Pa^{-1})と低い。CC 帯電(No.1, No.2)では、捕集効率は更に 50(%)付近と低くなり、 Q_f 値も約 5(Pa^{-1})と低い。

これに対して、CS 無添加の CC 帯電(No.5, No.6)の場合、捕集効率は CS 無添加なので 40(%)以下であるが、上述の CS 添加の CC 帯電エアエアフィルタ (No.1 と No.2)より Q_f 値は倍以上良いし、HC 帯電の No.4 と No.7 に匹敵している。試験用エアフィルタのクオリティファクターに関しては、圧力損失の影響を受け捕集効率との相関が低い。本来、クオリティファクターは同じレベルの圧力損失であれば捕集効

率が高値ほど良い。つまり図 4 および図 5 より、実験用エアフィルタの捕集効率の向上については、HC 帯電・CS 添加の優位性が確認できたものである。このようにいろいろのフィルタ性能を携えたエアフィルタの物性を調べるには、内部の変位現象のみを高感度に検出する TSC 法が有効となる。

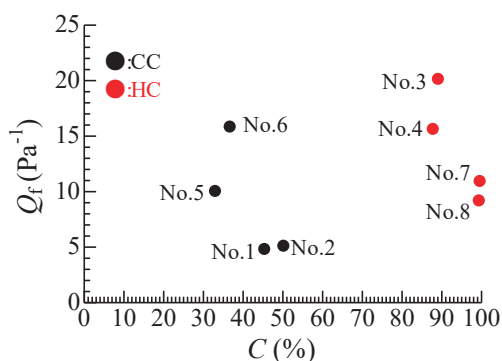


図 5 クオリティファクターと捕集効率の関係
Fig. 5 Relation between quality factors and collection efficiencies.

3.2 TSC スペクトル

図 6 および図 7 には、各エアフィルタで測定した TSC スペクトルを示す。1st 信号と 2nd 信号は、図 3 に示した動作プログラムによって測定した。1st 信号、つまり各エアフィルタの物性の違いを TSC スペクトルの形状は、顕著に検出している。2nd 信号は、エアフィルタによって電流の大小があっても、どのエアフィルタも温度上昇と共に単調増加であることから電導電流を計測したものである。つまり 1st 信号から 2nd 信号の差分信号(2nd 除去 TSC)は、各エアフィルタの実質的な TSC スペクトルとなる。図中の矢印は、視覚的に確認できる信号上でのショルダー部、信号反転部そして屈曲部を示している。まず図 6 に示す CC 帯電の TSC スペクトルである図 6(b)と図 6(d)から、信号はプラス方向に大きく流れている。

一方、同一のメルトブロー構造でも HC 帯電(図 7(b)と図 7(d))の場合、信号はプラス方向からマイナス方向へ反転、もしくは マイナス方向のみである。

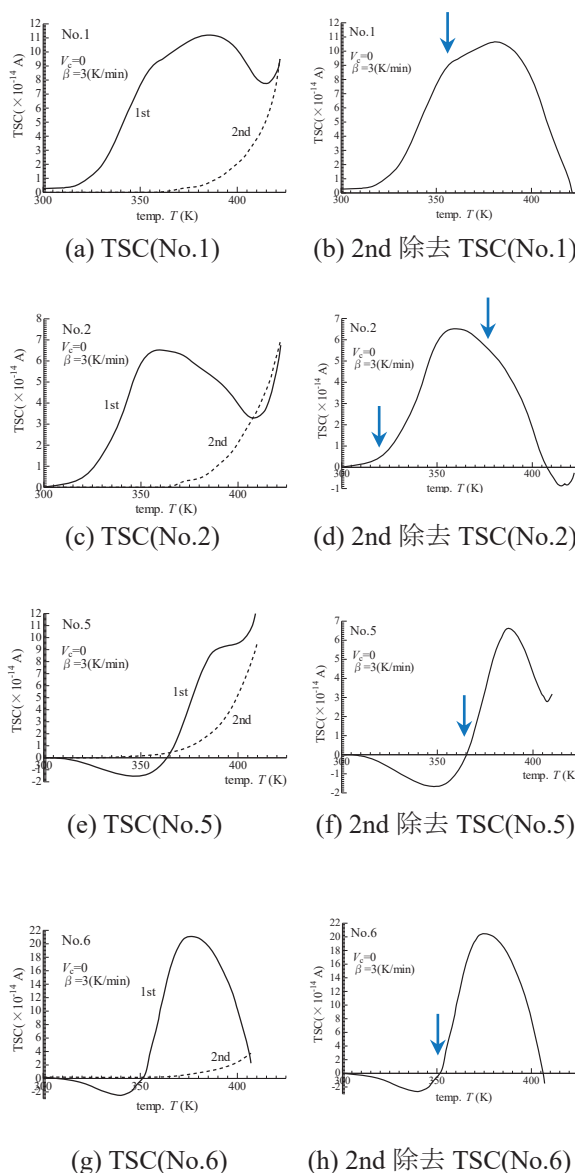


図 6 エレクトレット不織布の TSC 特性
Fig. 6 TSC characteristics for electret nonwoven fabric.

また CC 帯電であっても、ステーブル構造(図 6(f)と図 6(h))になると、信号が大きくプラス方向に流れるのは同じ CC 帯電の図 6(b)と図 6(d)と同じであるが、約 365(K)以下にマイナス方向の信号が確認できる。そして HC 帯電の図 7(f)と図 7(h)は、マイナス方向のみの信号である。すなわち、メインとなる信号は HC 帯電でマイナス方向、CC 帯電でプラス方向に流れているのがわかる。これは、帯電処理法による TSC スペクトルの違いを明白に検出している。

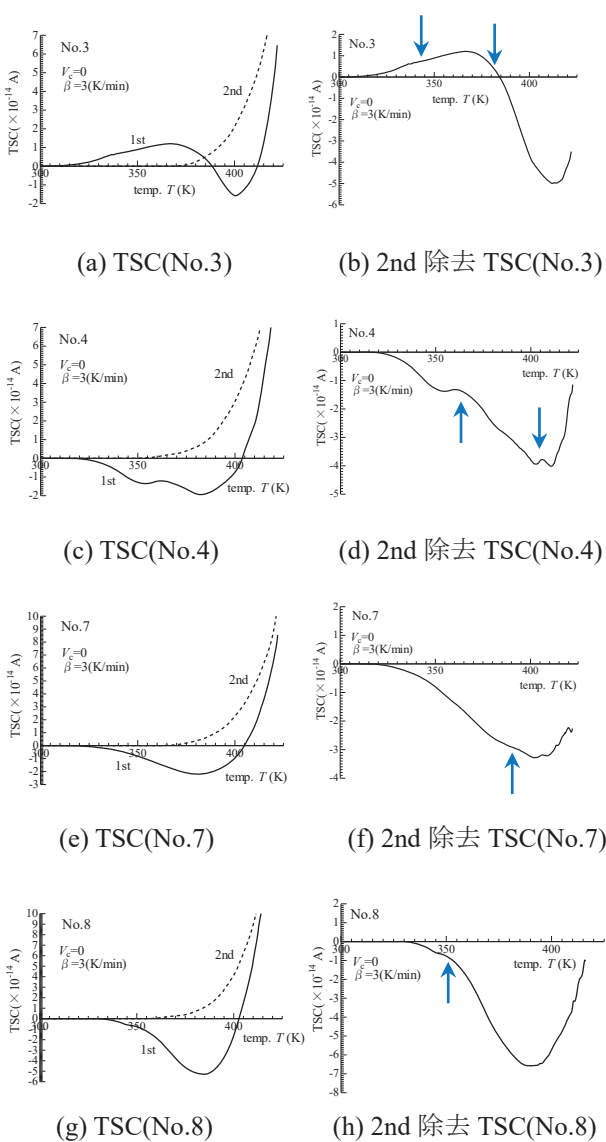


図7 エレクトレット不織布の TSC 特性

Fig. 7 TSC characteristics for electret nonwoven fabric.

4. TSC スペクトルの可視化解析技術

図6や図7で示したように各種エアフィルタで測定した TSC スペクトルは、いろいろな形状を呈し、かつ信号が反転するなど複雑な現象を示した。TSC スペクトルから活性化エネルギーを求める方法には、各種の報告があると述べた。しかしエアフィルタで実測された複雑な振る舞いを示す TSC スペクトルへの適用に関していえば、TSC スペクトルの信号強度の半値を示す温度を用いて求める方法では、活性

化エネルギー、緩和時間等の物性を評価するには精度を含め十分でない。なぜならば複数の緩和過程を含む場合、計算に用いるデータそれ自体の単一緩和成分の寄与率が不明であることが活性化エネルギーの評価の妨げになり、評価の信頼性に係わる原因となる。実験的には、測定に時間を要するがサーマルクリーニング、パーシャルヒーティングそしてサーマルサンプリング等適用すれば、実験試料によっては有効であるが、測定原理上、上述の原因が残ることは否めない。これらの要因を追求した結果、TSC スペクトルのトラップ状態可視化解析技術(以後、可視化解析技術⁽¹⁹⁾)は、現在の AI を含むコンピュータ技術の進化に則った解析法である。つまり測定したグローバル TSC スペクトルの局所変化を信号全体にスクリーニングし、緩和状態の寄与を定量的に可視化できる。また可視化解析技術では、一度の TSC 測定で得たデータでよいので、実験試料にやさしく、その結果 TSC 実験の再現性にも有効である。本章では可視化解析技術が複雑な TSC スペクトルからの物性量情報を評価するのにいかに有効であるかを、TSC 理論から解説する。

さて TSC は、(2)式によって流れる。

$$I(T) = I_0 \exp \left\{ \frac{-E_t}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(\frac{-E_t}{kT} \right) dT \right\} \dots\dots(2)$$

但し、 $I_0 = n_{t0} e \mu \nu \tau E S$ (A)

n_{t0} :時刻 $t = 0$ でトラップに捕獲されているキャリア密度 (m^{-3}), k :Boltzmann 定数 (eV/K), e :キャリアの電荷(C), μ :キャリアの移動度($m^2/V \cdot s$), E :外部電界と内部電界の和 (V/m), キャリヤの離脱周波数因子 ν (s^{-1}), τ :キャリアの再結合寿命(s), S :試料の電極面積(m^2)

いま、単一緩和の TSC スペクトルを(2)式によって計算し、その TSC スペクトルを適用した2つの例を図8(a)と(b)に示す。TSC 座標上では、両 TSC スペクトル共に単峰であるので単一緩和による現象にみえる。このような TSC スペクトルから活性化エネルギーを求める場合、信号のピークトップ m 点 (T_m, I_m) と、 m 点に対して低温側(L側)の半値⁽¹⁷⁾, I 点 (T_I, I_I)

とのペアのデータ,もしくは m 点と高温側(H 側)の半値⁽¹⁵⁾, J 点 (T_J , I_J)とのペアでそれぞれ求められる. 代表的な chen 氏による方法⁽²⁶⁾(m 点と I 点のペア)で図 8 の両データの各点に適用した結果, 活性化エネルギーは, TSC-A で 0.570(eV), TSC-B で 0.535(eV)となった.

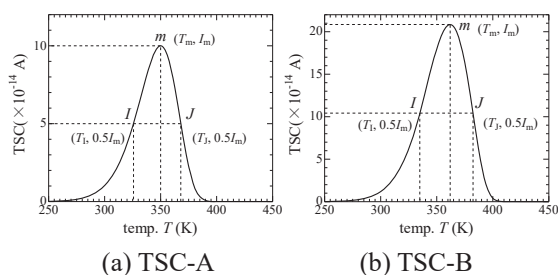


図 8 計算による TSC

Fig. 8 TSC curve calculated from equation (2).

次に, 計算機を用いることで活性化エネルギーを求める代表的な 2 つの方法について比較検討する.

まず一つは図 8 に示す TSC スペクトルと横軸で囲まれた面積分を計算し, その残留電荷量から TSC スペクトルを直線化する. その直線の式は, (2)式を整理することで(3)式で表現できる.

$$\ln \left\{ \frac{1}{\beta} \int_T^\infty \frac{IdT}{I} \right\} = \ln \tau_o + \frac{E_t}{kT} \quad \dots\dots(3)$$

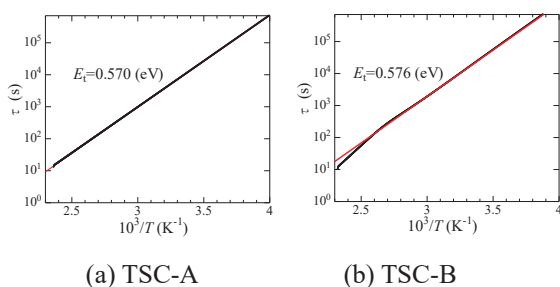


図 9 図 8 の Bucci プロット

Fig. 9 Bucci plot for Fig. 8.

(3)式中の τ_o は緩和時間である.つまり, 図 9(a), (b)は, 図 8(a), (b)を(3)式によって各々直線化した結果で,これを Bucci プロット⁽⁷⁾という.この直線の傾き

は, (3)式からわかるように活性化エネルギー E_t となる. この場合広い温度範囲で直線を示し, その傾き値から TSC-A で 0.570(eV), TSC-B で 0.576(eV)を示した.

最後に, もう一つはカーブフィッティング法 (以後, CFM^{(9),(27)})といて, 図 8 に示す m 点 (T_m , I_m)と, 全体のデータを用いて(2)式中の E_t 値を仮定しながら TSC を反復計算し, その最小二乗することで E_t 値を決定する. 図 10(a), (b)は, 図 8(a), (b)に各々 CFM を適用した結果である. 決定した E_t 値で TSC スペクトルを計算した結果を赤の破線で示す. 両結果共, 図 8 の評価対象の TSC と全体にわたり良い一致をみる(TSC-A:0.570(eV), TSC-B:0.567(eV)).

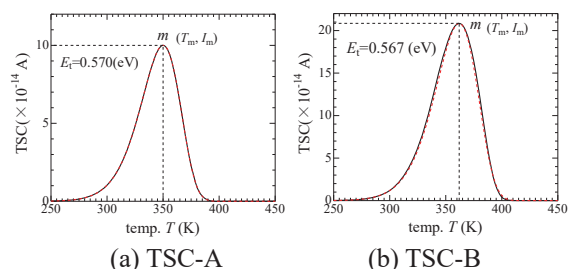


図 10 図 8 の CFM

Fig. 10 Curve fit for Fig.8.

一方, 可視化解析技術は,その基礎方程式⁽¹⁹⁾が(4)式で与えられる. 図 8(a),(b)に(4)式を適用し,その物性量の一つを示すと各々図 11(a)と図 11(b)となる.

まず図 11(a)は TSC-A を活性化エネルギーでトラップ状態を可視化した結果を示し, 活性化エネルギーの現象は, 曲線上の I 点(T_I), m 点(T_m)そして J 点(T_J)だけでなく, TSC スペクトル全体にわたる温度に対して平坦となっているのがわかる. つまり, このことが重要なキーポイントで, 実際 TSC-A の信号成分全体が単一緩和現象であることを意味し, かつ可視化した平坦部のレベル(0.570 eV)が活性化エネルギーの値を評価しているわけである. またこの TSC-A からの E_t 値の結果は, 上述の chen 氏, Bucci プロットそして CFM の 3 つの評価法が, 単一緩和現象 TSC

から活性化エネルギーを評価する方法として有効であることを裏付けている。しかしながら、chen 氏、Bucci プロットそして CFM の 3 つの評価法は、TSC-B に関する E_t 値の結果が異なり疑問を残している。

$$\nu = \frac{\frac{\beta k}{E_t} \left\{ \ln \frac{I_a}{I_b} + \frac{E_t}{k} \left(\frac{1}{T_a} - \frac{1}{T_b} \right) \right\}}{\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{n+1}{E_t} \right)^{n+2} \exp \left(\frac{-E_t}{kT_b} \right) \left[1 - \left(\frac{T_a}{T_b} \right)^{n+2} \exp \left\{ \frac{-E_t}{k} \left(\frac{T_a - T_b}{T_a T_b} \right) \right\} \right]} \quad \dots\dots(4)$$

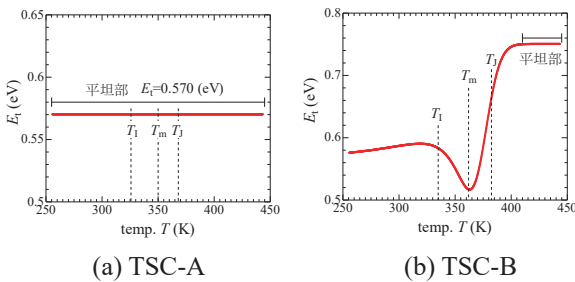


図 11 図 8 の E_t-T 特性

Fig. 11 E_t-T characteristics for Fig. 8.

これに対して、TSC-B のトラップ状態を可視化した結果は、図 11(b) で与えられる。TSC-B は TSC 座標上、単峰に観測されても、図 11(a) とまったく異なり、その可視化結果は大きな起伏を呈している。特に m 点 (T_m) を中心とする谷部は、 T_1 から T_2 の温度幅で TSC-B の信号成分の重複度が強いことを示し、両サイドの温度域でスプリットしているのがわかる。つまり、TSC-B スペクトルの E_t 物性量による可視化の結果、この信号は観測上単峰であっても複数個の信号成分が寄与した多緩和現象であることを検出している。実際、TSC-A は活性化エネルギーが 0.570(eV)、そして TSC-B は活性化エネルギーの 0.570(eV) と 0.750(eV) の重複信号を計算したもので、可視化解析技術は TSC 信号に対して高感度に E_t 物性量を可視化しているわけである。これによって、chen 氏、Bucci プロットそして CFM において TSC-B の活性化エネルギーの統一的結果が得られなかった原因が判明したわけである。従来、評価法としての考えは、

得られた TSC スペクトルから活性化エネルギーを求めるだけでよかったのであるが、そこには単一緩和現象が前提にある。可視化解析技術は、TSC スペクトルの単一・多緩和現象に関係なく、まず評価対象の信号のトラップ状態を物性量で可視化し、判別する。単純に、TSC スペクトルから物性量を評価せず、まずどのような緩和状態であるのかを吟味するわけである。その結果をふまえた上で、同解析技術によって単一緩和としての物性量に分離していく。分離プロセスに関しては、解説書⁽¹⁹⁾を参考にされたい。

5. 議論

5.1 TSC スペクトルの分離

各エアフィルタに可視化解析技術を適用した結果を図 12 に示す。TSC スペクトルが単一緩和の場合、図 11(a) に示したように信号寄与の単一成分部分は、温度に対して平坦部を示す。これに対してエアフィルタの TSC の場合、すべての可視化結果は、複数の起伏変化を示し、その結果、分離対象の TSC 信号は複雑な信号の寄与であることがわかる。図 6 と図 7 の図中に示した TSC 信号上の矢印は、可視化特性上の不連続部分と合致し、その他にも寄与の重複が確認できる。

図 12 の可視化特性を適用すれば複合信号を単一緩和に分離できる。その結果を図 13 に示す。図 13(a),(b) は、図 12(a) の特性から最終的に分離した TSC スペクトルを示す。図 13(a) は 3 つの分離信号で、低温域(p1 グループ)から高温域(p3 グループ)の単一緩和 TSC スペクトルを順次、p1, p2 そして p3 とする。図 13(b) は図 13(a) に示した 3 つの分離信号(各破線)を合成し、TSC スペクトルを復元(赤の実線)した結果を示す。そして実測信号(黒の実線)と復元した信号との差(残留電流)を図 13(b) の下図に示す。各エアフィルタからは、2 つもしくは 3 つの信号が分離された。各ピークを示す温度域は、図 13(a) の 3 つのグループを基準とする。特に、図 13(k),(l) の場合、マイナス方向に p1 ピークそしてプラス方向に p2 ピークが観測

され、この変位電流成分が外部回路に流れた結果が実測信号であるのが確認できる。更に図 13(o),(p)では実測信号では確認できなかったプラス方向の p1 信号の存在がわかる。このような実測ケースでは、実験的分離法を適用しても寄与の分離が不可能である。すなわち、各エアフィルタから実測したグローバル TSC スペクトルが、反転した信号の多緩和現象であっても、可視化解析技術は、本来ある単一緩和 TSC スペクトルを復元可能であり、言い換えれば、このような反転 TSC スペクトルが観測された場合においてもその適用の有効性がわかる。

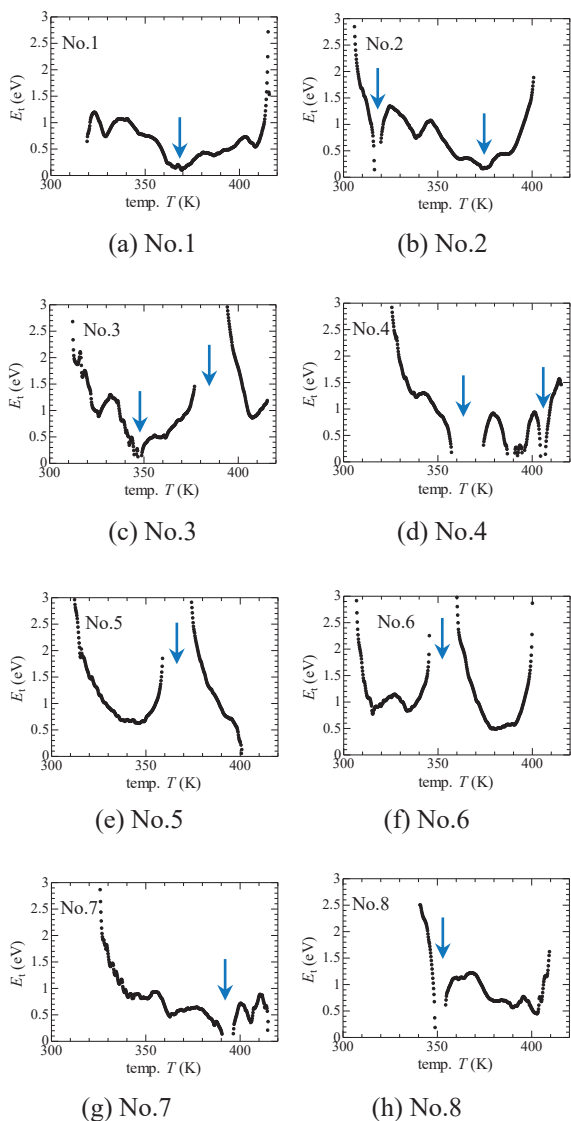
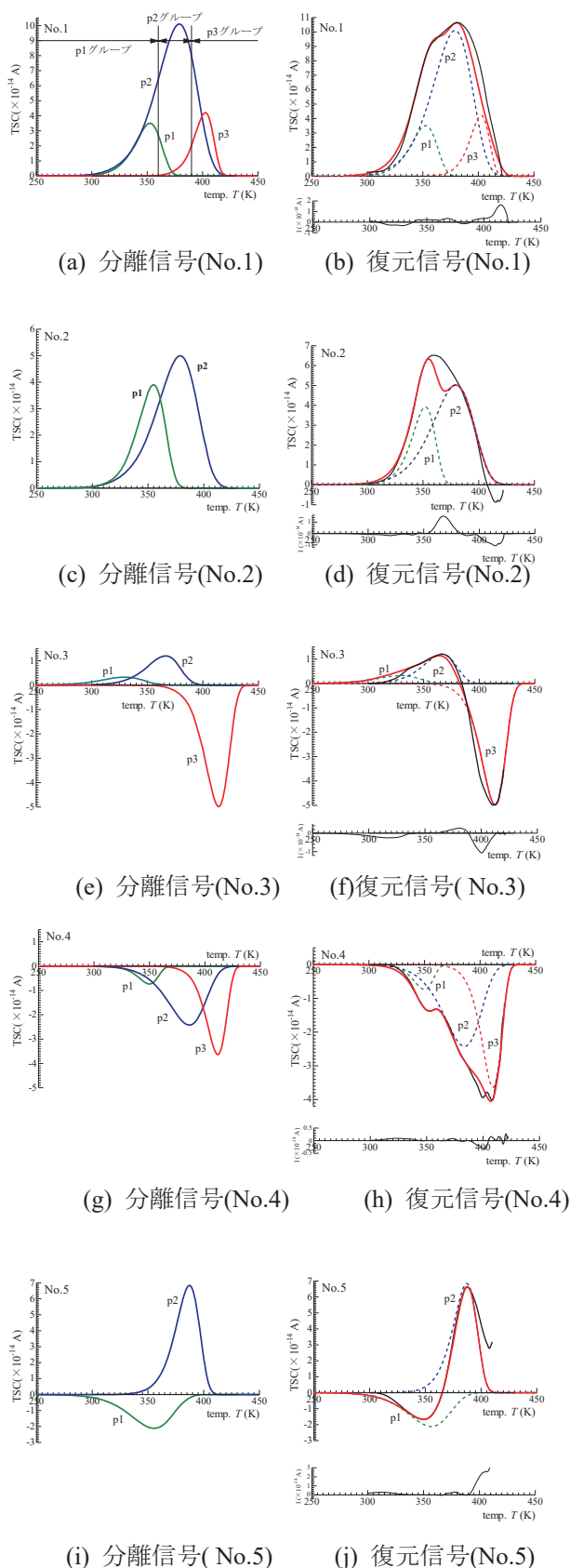


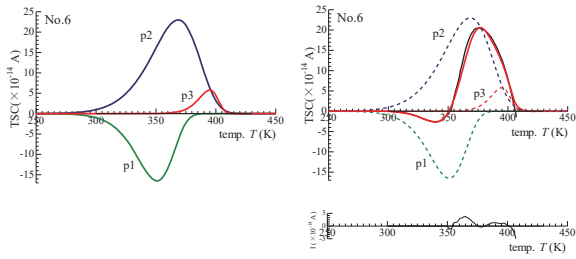
図 12 差分信号の E_t-T 特性

Fig. 12 E_t-T characteristics for differential signals.



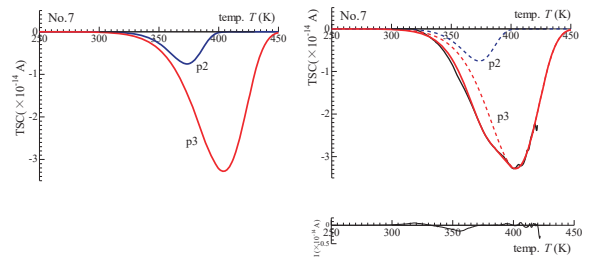
(i) 分離信号(No.5)

(j) 復元信号(No.5)



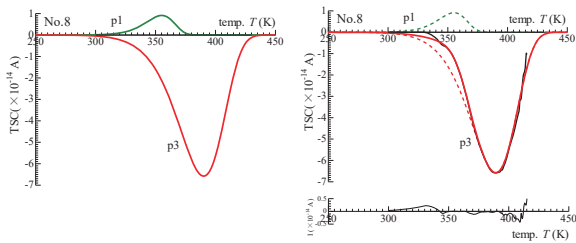
(k) 分離信号(No.6)

(l) 復元信号(No.6)



(m) 分離信号(No.7)

(n) 復元信号(No.7)



(o) 分離信号(No.8)

(p) 復元信号(No.8)

図 13 可視化解析技術による TSC の分離

Fig. 13 An exactly separated TSC spectra by visually analyzing technologies.

表-3 TSC スペクトルの分離結果

Table 3 Parameters of the resultant TSC spectra.

No.	物性量	p1	p2	p3
1	E_t (eV)	0.839	0.647	1.61
	T_m (K)	352.55	379.00	402.50
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	3.504	10.10	4.209
	ν (1/s)	2.43×10^{10}	1.05×10^6	8.33×10^{17}
2	E_t (eV)	1.02	0.651	-----
	T_m (K)	352.11	379.50	-----
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	3.916	5.024	-----
	ν (1/s)	1.90×10^{12}	1.16×10^6	-----
5	E_t (eV)	0.555	1.20	-----
	T_m (K)	355.39	387.21	-----
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	-2.117	6.840	-----
	ν (1/s)	1.89×10^5	1.93×10^{13}	-----
6	E_t (eV)	0.633	0.546	1.66
	T_m (K)	350.84	368.50	394.83
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	-16.50	23.00	5.779
	ν (1/s)	3.70×10^6	1.25×10^5	9.56×10^{18}

表-4 TSC スペクトルの分離結果

Table 4 Parameters of the resultant TSC spectra.

No.	物性量	p1	p2	p3
3	E_t (eV)	0.481	0.765	1.37
	T_m (K)	329.60	366.40	414.19
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	0.3286	1.203	-4.984
	ν (1/s)	5.82×10^4	1.10×10^8	2.17×10^{14}
4	E_t (eV)	1.28	0.750	1.63
	T_m (K)	350.37	386.00	411.64
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	-1.285	-2.424	-3.635
	ν (1/s)	1.56×10^{16}	1.81×10^7	5.06×10^{17}
7	E_t (eV)	-----	0.873	0.665
	T_m (K)	-----	373.50	404.00
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	-----	-0.7550	-3.278
	ν (1/s)	-----	2.19×10^9	4.67×10^5
8	E_t (eV)	0.883	-----	0.659
	T_m (K)	355.20	-----	390.14
	$I_m(\times 10^{-14}A)$	0.914	-----	-6.580
	ν (1/s)	1.37×10^{10}	-----	8.19×10^5

表-3 と表-4 には、図 13 に示した単一緩和 TSC スペクトルの物性をまとめている。表中での量記号は、 E_t (eV) :活性化エネルギー、 T_m (K): TSC スペクトルの最大値を示す温度、 I_m (A): TSC スペクトルの最大信号強度、 ν (1/s): 離脱周波数因子である。可視化解析技術は、一つの TSC スペクトルから多くの物性の情報が得られる特長があり、特に離脱周波数因子は TSC 実験から求められ、トラップ電荷などの温度に対する離脱率に関する重要な情報を与える。

5.2 活性化エネルギーと離脱周波数因子

各エアフィルタの活性化エネルギー E_t の温度分布を図 14 から図 16 に示す。横軸は、TSC スペクトルの最大値を示す温度 T_m (K) で示し、更に棒グラフで TSC スペクトルの最大信号強度 I_m (A) を T_m 値で関係づけた。赤表示の棒グラフは、各エアフィルタで分離した信号の内、 I_m 値がもっとも大きいメイン信号を表す。まず図 14 の No.1 から No.4 のメイン信号の活性化エネルギーから比較する。活性化エネルギーは、CC 帯電(●:No.1 と○:No.2)が、p2 温度域に 0.649 (eV)を持ち、HC 帯電(●:No.3 と▲:No.4)では、更に高温域の p3 温度域に 1.50 (eV)付近の値が評価された。その他の分離信号からは、p1 温度域の CC 帯電では 0.957(eV)付近、HC 帯電では 1.28(eV)、そして p2 温度域の HC 帯電では 0.758(eV)がそれぞれ評価された。

図 15 は CC 帯電処理ステープル構造(●:No.5 と○:No.6)の活性化エネルギーである。p1 温度域から 0.594(eV)が評価、これは図 14 に示した同じ CC 帯電の p1 温度域の 0.957(eV)と異なり、加えて信号が反転していることから、ステープル構造のポリエチレンが起因しているものと考えられる。またメイン信号は p2 温度域にあり No.5 で 1.20(eV)、No.6 で 0.546(eV)と評価された。これらの活性化エネルギーは p2 温度域の No.1 及び No.2 からの 0.649(eV)とも異なることから、やはり繊維表面のポリエチレンやポリエチレンとポリプロピレンの界面で形成されたトラップによるものと考えられる。No.5 と No.6 の両

エアフィルタには光安定剤(CS)を添加していないので、これらのトラップの性質にはその関与はない。p3 温度域の No.6 のトラップは活性化エネルギーの値(1.66(eV))から、p3 温度域の No.1 と類似したトラップ、ポリプロピレン由来と考えられる。

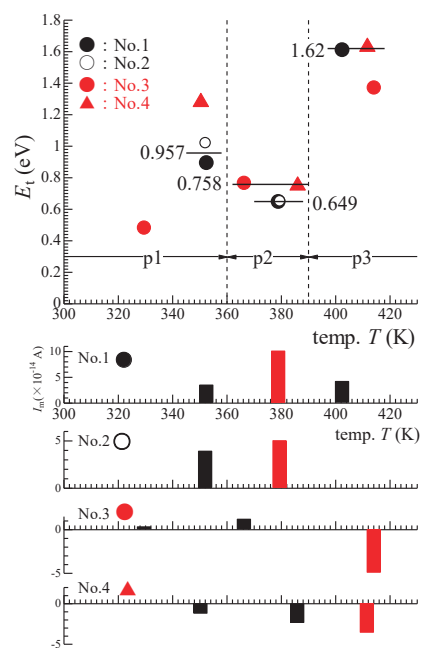


図 14 活性化エネルギー E_t の比較

Fig. 14 Comparison of separated E_t values.

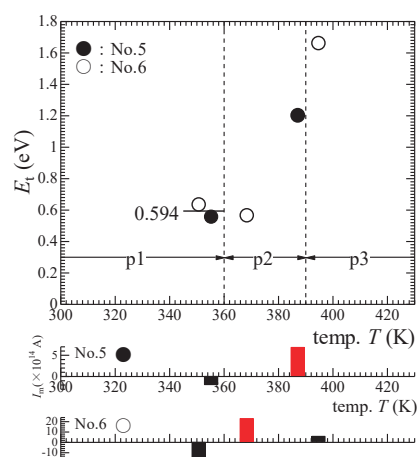


図 15 活性化エネルギー E_t の比較

Fig. 15 Comparison of separated E_t values.

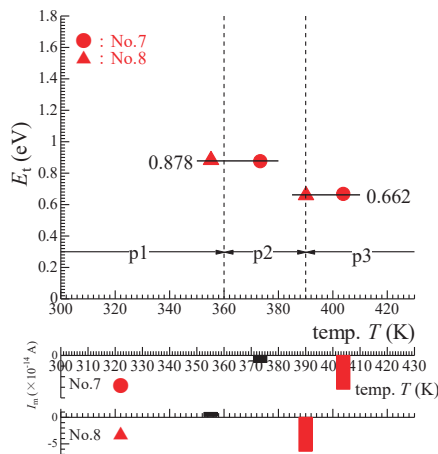


図 16 活性化エネルギー E_t の比較

Fig. 16 Comparison of separated E_t values.

図 16 には、HC 帯電処理メルトブロー構造(●:No.7 と▲:No.8)の活性化エネルギーを示す。両フィルタは、p1 から p2 温度域にかけて 0.878(eV)、そしてメイン信号は p3 温度域で 0.662(eV)を評価した。

ここで、エレクトレット不織布の活性化エネルギーを文献から比較してみる。パーシャルヒーティングによるイニシャルライズ法を適用し、無添加では低温域に 0.3(eV)、高温域に 0.7(eV)、そして添加物を含む場合、低温域に 0.6(eV)、高温域に 1.3(eV)との報告^(28~30)がある。これらの E_t 値は、TSC 実験の昇温速度が 5(K/min)、イニシャルライズ法の適用による E_t 値の代表値であることを考慮すると、著者の図 14 での No.1 及び No.2 で分析した 0.649(eV)、1.62(eV)に対応すると考えられる。

HC 帯電処理した場合(No.3, No.4, No.7 そして No.8)、メイン信号は 3つの温度域において、すべて高温の p3 温度域に電導がある。しかし、活性化エネルギーの違いは、異なるトラップをそれぞれ評価したと考えるが、詳細は現段階では不明である。このように可視化解析技術によって、TSC スペクトルを単一緩和に分離でき、活性化エネルギーと T_m 値が分離してわかるので、次の物性量として離脱周波数因子 ν からの解析に繋げることができる。一般に単一緩和の TSC スペクトルから離脱周波数因子は、(2)

式が最大値を示す条件である(5)式から評価できる。

$$\nu = \frac{\beta E_t}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E_t}{kT_m}\right) \quad \dots\dots(5)$$

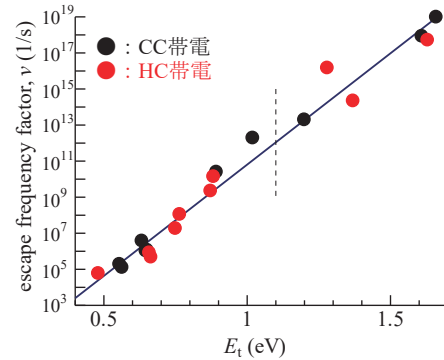


図 17 離脱周波数因子 ν と活性化エネルギー E_t の関係

Fig. 17 Relation between escape frequency factors ν and E_t values.

図 17 は、各エアフィルタのトラップの離脱周波数因子 ν を活性化エネルギー E_t に対して示す。 ν 値は帯電法に関係なく、 E_t 値の広い範囲で分布している。これらの $\ln \nu$ と E_t は、直線関係⁽³¹⁾を示し、この場合、次式で与えられる。

$$\nu = 2.94 \times 10^{-2} \exp(28.4E_t) \quad \dots\dots(6)$$

直線は活性化エネルギーの約 0.5(eV)から約 1.7(eV)の広い範囲で、離脱周波数因子の約 $10^5(1/s)$ から約 $10^{18}(1/s)$ にわたり一致している。いまこの関係式を基準にして、各エアフィルタの E_t と ν の持つトラップの性質について解析してみる。図 17 中に示した破線は、ある活性化エネルギー値を固定した縦の変化を表し、この変化は同じ E_t 値を持つても離脱周波数因子の異なるトラップの性質を反映する。つまり、(6)式の直線と破線との交点からの上・下の変化は、同じ活性化エネルギーを持つトラップにおいても、 ν 値が高いトラップ、低いトラップとしての性質を

与える。離脱周波数因子は、脱トラップする電導温度に強い影響を与える。言い換えれば、トラップの携える性質を活性化エネルギーだけでなく離脱周波数因子を解析⁽⁴⁾することで、トラップの起源、働きがより明確になるわけである。離脱周波数因子に関する詳細な解析は、5.5 節で述べる。

5.3 エアフィルタの耐熱性の検討

帯電したエアフィルタの耐熱性は、TSC 法から調べることができる。図 13 に示したように、可視化解析技術によって単一緩和に TSC 信号を分離できれば、各々のトラップの帯電電荷量 Q が分離して求められる。そこで各エアフィルタの TSC 信号強度 I_m が大きいメイン信号の帯電電荷量の減衰を、フィルタ温度に対して可視化した。ここで各エアフィルタの分離した信号の内、帯電電荷量のもっとも大きいトラップは、フィルタ性能に強く影響を与えていると考えられる。図 19 には帯電電荷の減衰を、各エアフィルタの室温(300K)での保持電荷量 Q_0 で規格化した減衰率で示す。No.1 と No.2 の両エアフィルタは、温度に対して類似の減衰率で重なりが強い。ポリプロピレンの耐熱温度付近として 400(K)のラインを破線(緑色)で示す。そしてこの耐熱温度での帯電電荷保持率(以後、 γ)から次のことがわかる。CC 帯電処理のすべてのエアフィルタの γ は、室温での帯電電荷量の約 5(%)以下にまで大幅に保持電荷が減衰している。この中で No.6 のエアフィルタは Q_0 値が $30.3 \times 10^{-10}(\text{C}/\text{cm}^2)$ と大きいのであるが、フィルタ温度の上昇に伴う減衰が大きい。

一方、HC 帯電処理のエアフィルタは、No.8 のエアフィルタの γ が約 21(%)であるが、No.3 および No.4 の両エアフィルタの γ は、平均で約 79(%)と高い。そして CC 帯電処理のすべてのエアフィルタの γ が 50(%)となる温度幅(約 364K から約 384K)においては、No.3 と No.4 の両エアフィルタの γ が約 97(%)以上となり、ほとんど減衰していないのがわかる。つまりこの両エアフィルタの帯電電荷の耐熱性が優れているわけである。このように帯電電荷の減衰を可視化

することは、エアフィルタの任意の温度での高温環境下における使用に向けての捕集効果を調べる有効な手段といえる。

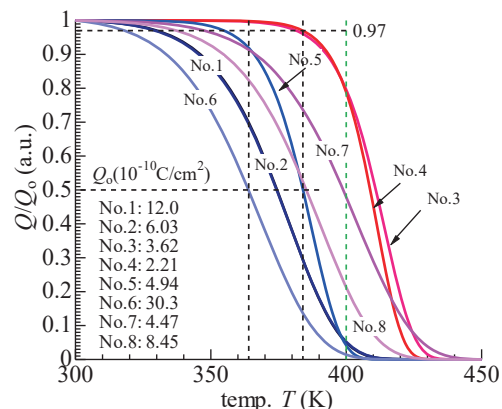


図 19 帯電電荷減衰の比較

Fig. 19 Comparison of charge decay.

5.4 エアフィルタの総合評価指標

一般的なエアフィルタ性能としては、捕集効率 C 、クオリティファクター Q_f が上げられる。5.3 節では、エアフィルタの単一緩和 TSC の物性量がわかれば、帯電電荷の耐熱性能からの検討が可能になることを述べた。そこで C , Q_f そして γ を 3 要素として、新しいエアフィルタの性能指標(以後、 I_{Fi})を PCA 法による統計処理で求めた。表—5 に C , Q_f そして γ のデータおよび PCA 法の結果を示す。3 要素による各エアフィルタの性能指標 I_{Fi} は、(7)式で与えられる。3 要素の添え字 i はエアフィルタ番号の 1 から 8 をとり、エアフィルタ毎のデータである。

$$I_{Fi} = aC_i + bQ_{fi} + c\gamma_i \quad \dots\dots(7)$$

係数 a , b , そして c は負荷量である。寄与率は 87.0(%)、そしてすべての負荷量がプラス値になった。つまり I_{Fi} 値は、 C_i , Q_{fi} そして γ_i のそれぞれが高くなるほど増加し、総合的によい評価を与える。

一方、クオリティファクター Q_f は(1)式で示したように、捕集効率および圧力損失を考慮したエアフィルタ性能を決める重要な要素である。

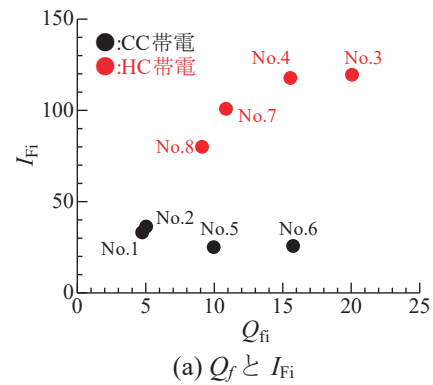
表—5 PCAによるフィルタ性能指標

Table 5 Filter performance index estimated by PCA.

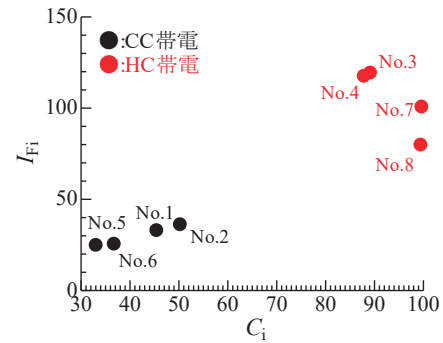
No.	C_i	Q_f	γ_i	I_{Fi}
1	45.5	4.78	5.00	32.8
2	50.3	5.07	5.23	36.0
3	89.2	20.1	79.6	119
4	87.9	15.6	78.8	117
5	33.1	10.0	4.11	24.7
6	36.8	15.8	1.41	25.4
7	99.7	10.9	47.9	101
8	99.5	9.15	21.3	79.7

図 20 は、それぞれクオリティファクター Q_f 、捕集効率 C に対して、 I_{Fi} 値との関係を調べた結果である。図 20(a)には Q_f と I_{Fi} 値との関係を示す。 Q_f は高い値ほどフィルタ性能がよいのであるが、No.5とNo.6の両エアフィルタに関していえば、 Q_f 値が上昇しても I_{Fi} 値が約25で一定である。その他のエアフィルタは、 Q_f 値の上昇と共に I_{Fi} 値の増加が確認できる。この I_{Fi} 値は3要素の状態を含むので、その増加は耐熱性の観点からすると、 γ の上昇が寄与している。つまりNo.5とNo.6の両エアフィルタを除く、図中の6種のエアフィルタ(No.1からNo.3まで)の耐熱性の向上が I_{Fi} 値の増加を与えている。次に捕集効率 C_i と I_{Fi} 値との関係を図 20(b)に示す。 I_{Fi} 値の評価は、帯電処理法の違いによって大きく分別されている。捕集効率 C_i がもっとも良いNo.7やNo.8の両エアフィルタの I_{Fi} 値は、最大を示していないが、上述したように、 I_{Fi} 値の指標は3要素を吟味しているので、この結果も総合評価を表現しているためである。言い換えれば、各エアフィルタの性能は、 I_{Fi} 値のみによって一元化することができる。そこで図 21 には I_{Fi} 値を数直線によって表現した。 ΔI_{Fi} は、各エアフィルタの I_{Fi} 値とすべてのエアフィルタの平均($I_{Fi,avg}$)との差の $I_{Fi,avg}$ に対する比である。すると、各エアフィルタの性能の違いは、 I_{Fi} 値の数直線表示によって一目瞭然に判別できる。 I_{Fi} 値がそれぞれプラス側・マイナス

側に偏るほど、各エアフィルタ性能の優劣の度合いを示すことになる。この場合、No.3とNo.4の両エアフィルタが総合的にもっとも優れたフィルタ性能を携え、反面No.5とNo.6の両エアフィルタは、フィルタ性能が劣っているのがわかる。また帯電処理法では、HC帯電を実施したすべてのエアフィルタがプラス側、逆にCC帯電すべてのエアフィルタがマイナス側に表示されているのがわかる。エアフィルタの性能指標の観点からも、HC帯電処理の優位性が確認できる。



(a) Q_f と I_{Fi}



(b) C と I_{Fi}

図 20 指標 I_{Fi} とフィルタ性能の関係

Fig. 20 Relation of index I_{Fi} and filter performance.

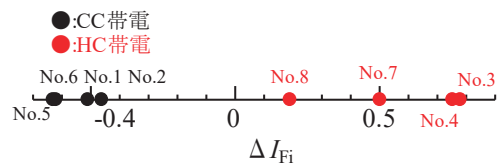


図 21 指標 ΔI_{Fi} による数直線表示

Fig. 21 Number line indication by index ΔI_{Fi} .

5.5 エアフィルタ性能とトラップの物性

5.4 節で述べた図 20 の指標 I_{Ti} 値によって、No.5 と No.6 の両エアフィルタは、耐熱性、捕集効率の性能が強調されて示された。この両エアフィルタはステープル構造でポリエチレン材の使用、そして CS 無添加である。つまりフィルタ性能に寄与する電荷トラップの性質の違いが考えられる。そこで I_{Ti} 値の指標と分離した電荷トラップの物性量の関係を追求してみる。電荷トラップの物性量としては、表—3 と表—4 に示したメイン信号の E_t , T_m , $\ln \nu$, そして γ を 4 要素として PCA 法を適用した。トラップ指標(以後, I_{Ti})は, (8)式で与えられ, 計算結果は表—6 に示した。4 要素は, 各物性量の最大値との比をとって計算した。

$$I_{Ti} = aE_{ti} + bT_{mi} + c\ln\nu_i + d\gamma_i \quad \dots\dots(8)$$

係数 a, b, c そして d の負荷量は, すべてプラス値を示した。寄与率は 85.3(%)となった。このトラップ指標とフィルタ性能指標の相関を調べることは, 各エアフィルタで形成されるトラップがどのような物性量の評価であれば, エアフィルタの性能向上につながるっていくものなのかがわかる。

表—6 PCA によるトラップ指標

Table 6 Trap index estimated by PCA.

No.	E_t	T_m	$\ln \nu$	γ	I_{Ti}
1	0.3970	0.9150	0.3401	0.06281	0.445
2	0.3990	0.9162	0.3425	0.06570	0.450
3	0.8405	1.000	0.8098	1.000	1.58
4	1.000	0.9938	1.000	0.9900	1.73
5	0.7362	0.9349	0.7504	0.05163	0.779
6	0.3460	0.8897	0.2879	0.01771	0.362
7	0.4080	0.9754	0.3202	0.6018	0.856
8	0.4043	0.9419	0.3340	0.2676	0.604

図 22 は, 図 21 に示したエアフィルタの性能指標 ΔI_{Fi} とトラップ指標 I_{Ti} の関係である。フィルタ性能指標が優れている No.3 と No.4 のトラップ指標は, もっとも高い評価を与えているのがわかる。この I_{Ti} 値が高いエアフィルタ No.3 と No.4 のトラップの評価した物性量は, 表—4 から 活性化エネルギー E_t 値が深い (No.3:1.37(eV), No.4:1.63(eV))のがわかる。また図 22 からは, No.5 と No.7 の両エアフィルタは同程度のトラップ指標を示しているが, フィルタ性能指標 ΔI_{Fi} からみるとマイナス側 (No.5) とプラス側 (No.7) で大きくわかれている。トラップ指標の一つの要素である活性化エネルギーで比較すると, No.5 は 1.20(eV), No.7 は 0.665(eV) である。つまり, フィルタ性能指標がプラス側の No.7 の活性化エネルギーは, No.5 よりも浅い。この結果はフィルタ性能指標が優れている No.3 と No.4 の両エアフィルタの活性化エネルギーが深いことを踏まえると, 単に活性化エネルギーだけでなく, 他の物性量もフィルタの性能に影響を与えていると考えられる。そこで 5.2 節の(6)式と TSC スペクトルがピークを示す条件の(5)式から, TSC スペクトルの最大値を示す温度 T_m と活性化エネルギーの関係が調べられる。図 23 には計算した T_m 値と活性化エネルギー E_t の特性曲線を示す。まず, この E_t — T_m 曲線からわかるように, TSC スペクトルの最大値を示す温度は, 活性化エネルギーが深いトラップほど高温になることを示している。これはトラップの一般的な性質である。図中のデータ点は表—3, 表—4 に示した No.3, No.4, No.5 そして No.7 の TSC スペクトルを分離して評価した物性量の T_m 値と E_t 値の関係である。CS 無添加の CC 帯電処理の No.5 のデータ点は E_t — T_m 特性上に位置しているが, CS 添加の HC 帯電処理の No.3, No.4 そして No.7 のデータ点は, 分離した活性化エネルギーと同じ E_t 値での E_t — T_m 特性上からの T_m 値(図中の A, B, C)よりも, No.3 で約 23(K), No.4 で約 17(K), そして No.7 に至っては約 40(K)も高温域に信号が移行しているのがわかる。つまり, CS 添加により, トラップされた電

荷の脱トラップ温度を高温まで保持させ、その結果 TSC の観測温度域を上げたと考えられる。すると、No.5 の活性化エネルギーは深いのであるが、CS 無添加であり、 E_t-T_m 特性上であるので、その効果は考えにくい。

一方、No.7 のトラップは活性化エネルギーが浅くても、CS 添加によって、大幅に高温域に電導が移行し、トラップの性能指標を上げたといえる。すると No.3 と No.4 の両エアフィルタは、活性化エネルギーが深く、かつ CS 添加の働きによる相乗効果によって、8 つのエアフィルタの中でも総合的に優れたフィルタ性能指標となったと考えられる。このように脱トラップの高温域への電導の移行は、エアフィルタの帯電特性の耐熱性を高め、特に帯電体積がエアフィルタの内部にまで及ぶ HC 帯電処理に有効に働いているものと考えられる。

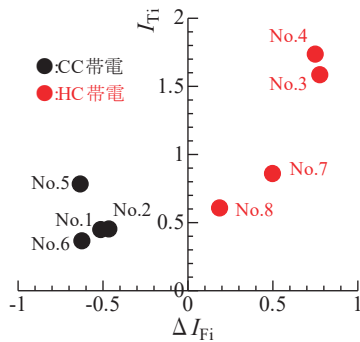


図 22 トラップ指標(I_{Ti})とフィルタ指標(ΔI_{Fi})の関係
Fig. 22 Relation of trap index I_{Ti} and filter index ΔI_{Fi} .

最後に離脱周波数因子 ν の観点から考察してみる。まず CS 添加のエアフィルタの場合、表-4 から No.7 のエアフィルタの ν 値は $10^5(1/s)$ 、そして No.3 と No.4 の両エアフィルタの ν 値は、順次それぞれ $10^{14}(1/s)$ 、 $10^{17}(1/s)$ である。ここで、(6)式にこれらのエアフィルタで評価した活性化エネルギー値を用いて ν 値を計算すると、No.7 で ν 値は $10^6(1/s)$ 、そして No.3 と No.4 の ν 値でそれぞれ $10^{15}(1/s)$ 、 $10^{18}(1/s)$ となった。つまり ν 値の一桁の減少が確認できる。次に

CS 無添加の No.5 のエアフィルタの ν 値は表-3 から $10^{13}(1/s)$ 、そして(6)式からの ν 値は $10^{13}(1/s)$ となり分離評価した結果と同じである。ポリプロピレンの電荷トラップは結晶欠陥、結晶質と非晶質の界面等に形成する。つまり高分子鎖の熱に対する分子運動に強く影響を受ける。この場合、CS 添加がポリプロピレンの分子運動を抑制させていると考えられる。言い換えれば CS 添加効果は、離脱周波数因子 ν 、つまり脱トラップ率を低下させる働きをエアフィルタに付与したのと考えている。

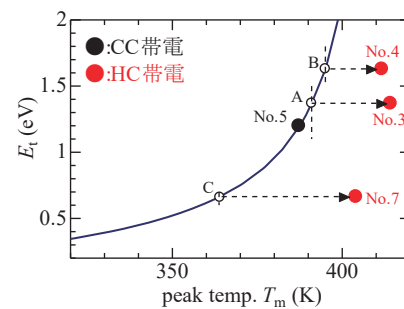


図 23 TSC ピーク温度 T_m と活性化エネルギーの関係
Fig. 23 Dependence on peak temperatures T_m of activation energy.

6 結論

コロナ帯電処理(CC 帯電)およびハイドロチャージ処理(HC 帯電)した不織布エアフィルタの熱刺激電流(TSC)を測定した。TSC スペクトルは多緩和現象を示し、反転 TSC 信号を観測する等、複雑であった。しかし TSC スペクトルのトラップ状態可視化解析技術によって、単一緩和 TSC に正確に分離し、フィルタ性能に必要なトラップに関する物性量を得ることができた。その成果を以下に示す。

(1) TSC スペクトルからトラップを分離することで、エアフィルタに関する 2 つの指標(エアフィルタ指標及びトラップ指標)を提案し、その有効性を確認した。これは、TSC 法を用いたフィルタの設計開発のための新しい分析法になると考える。

(2) ポリプロピレン素材の不織布において、エアフィルタの耐熱性の向上には、トラップの活性化エネルギーの深いほど良いわけであるが、更に CS 添加による離脱周波数因子の減少の相乗効果が有効になる。更に、離脱周波数因子の減少は、比較的浅いトラップにおいても耐熱性の向上に働くことがわかった。

謝辞

最後に、試験用エアフィルタの提供及びフィルタ性能に関する助言をして頂きました日本バイリーン株式会社の村本嘉朗氏に感謝いたします。

参考文献

- (1) 水野彰; 「感染予防への静電気技術の可能性」, 静電気学会誌, 第 45 巻, 第 2 号, pp.46-51 (2021)
- (2) 田中利夫; 「空気清浄機の静電気技術」, 静電気学会誌, 第 45 巻, 第 2 号, pp.58-62 (2021)
- (3) 楚山智彦, 大谷吉生; 「高効率エアフィルタメディアの捕集性能に及ぼすガラス繊維系径の影響」, エアゾル研究, 第 23 巻, 第 3 号, pp.210-216 (2008)
- (4) 吉田福蔵, 吉浦昌彦; 「熱刺激電流による多孔体ポリプロピレンのトラップ評価と帯電特性」, 静電気学会誌, 第 34 号, 第 2 巻, pp.93-98 (2010)
- (5) H. Kokado & W. G. Schneider; “Thermally stimulated currents and carrier trapping in anthracene crystals”, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2937 (1964)
- (6) R. Chen; “Generation of a method for calculation activation energies of glow curves”, *Chem. Phys. Letters*, **11**, 371 (1971)
- (7) M. M. Perlman & P. A. Creswell; “Thermal Current Study of the Effect of Humidity on Charge Storage Mylar” *J. Appl. Phys.*, **42**, 531 (1971)
- (8) P. L. Land; “New methods for determining electron trap parameters from thermoluminescence or conductivity glow curves”, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1681 (1969)
- (9) T. A. T. Cowell & J. Woods; “The evaluation of thermally stimulated current curves”, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 1045 (1967)
- (10) R. H. Bube; “Photoconductivity of Solid, p.292 (1967) John Wiley & Sons
- (11) K. H. Nicholas & J. Wood; “The evaluation of electron trapping parameters from conductivity glow curves in cadmium sulphide” *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 783 (1964)
- (12) P. N. Keating; “Thermally stimulated emission and conductivity peaks in the case of temperature dependent trapping cross section”, *Proc. Phys. Soc.*, **78**, 1408 (1961)
- (13) R. R. Hearing & E. N. Adams; “Theory and application of thermally stimulated currents in photoconductor”, *Phys. Rev.*, **117**, 451 (1960)
- (14) A. Halperin & A. A. Braner; “Evaluation of thermal activation energies from glow curves”, *Phys. Rev.*, **117**, 408 (1960)
- (15) CH. B. Luschnik; *Dokl. Akad. Nauk (SSSR)*, **101**, 641 (1955)
- (16) A.H. Booth; “Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima”, *Can. J. Chem.*, **32**, 214 (1954)
- (17) L. I Grossweiner; “A note on the analysis of first-order glow curves”, *J. Appl. Phys.*, **24**, 1306 (1953)
- (18) G. F. J. Garlick & A. F. Gibson; “The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors”, *Proc. Phys. Soc.*, **A-60**, 574 (1948)
- (19) 吉田福蔵; 「熱刺激電流を用いた材料・デバイス開発の最前線」, 監修 岩本光正, 第三編 TSC 測定・解析技術と標準化, 第 10 章 解析技術の展開 pp.199-218 (2016)
- (20) 近藤みゆき; 「近赤外分光法による食品の化学的分析」, 名古屋文理大学紀要 第 7 号, pp.23-28

(2007)

- (21) 森裕一, 飯塚誠也; 「主成分分析における変数選択手法の考察」, 岡山理科大学紀要 第 38 号 A, pp.105-112 (2002)
- (22) 柴山直; 「欠測値を含む多変量データのための主成分分析的方法」, 教育心理学研究 第 40 巻, 第 3 号, pp.257-265 (1992)
- (23) 根岸由典; 「安定化技術」, マテリアルライフ学会誌, Vol. 15, No. 4, pp.109-115 (2003)
- (24) 吉川和美; 「高分子材料の安定化<光安定剤>」, 日本ゴム協会誌, 第 68 巻, 第 5 号, pp.327-334 (1995)
- (25) 車田知之; 「光安定剤の最近の動向」, 色材, 第 62 号, 第 4 巻, pp.215-222 (1989)
- (26) R. Chen & Y. Kirsh; “Analysis of Thermally Stimulated Processes, Pergamon Press, Oxford (1981)
- (27) 前田成欣, 阪口清和; 「レーザー励起アントラセン単結晶における熱刺激電流の実験結果に対する数値解析」, 応用物理, **48**, 955 (1979)
- (28) 安藤勝敏, 近藤五郎; 「エレクトレット不織布の添加物が熱刺激電流に与える影響」, 繊維学会論文誌, Vol. 51, No.4, pp.164-168 (1995)
- (29) 安藤勝敏, 近藤五郎; 「ポリプロピレン繊維中にトラップされたキャリアの熱刺激電流」, 高分子論文集, Vol. 51, No.12, pp.795-800 (1994)
- (30) 安藤勝敏, 近藤五郎; 「不織布厚みがエレクトレット帯電特性に与える影響」, 静電気学会誌, 第 18 巻, 第 5 号, pp.444-448 (1994)
- (31) 岩本光正, 山下建, 日野太郎; 「イオン空間電荷分極 TSC の数値解析」, 電気学会論文誌 A, 第 101 巻, 第 8 号, pp.445-451 (昭和 56-8)