The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	固体電気材料の電気的特性におよぼす放射線照射効果に関する研究
Author(s)	田中, 祀捷
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1257
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

固体電気材料の電気的特性におよぼす放射線照射効果に関する研究

田　中　祀　捷

固体電気材料の電気的特性におよぼす放射線照射効果に関する研究

田中祀捷

内容梗概

本論文は著者が大阪大学工学研究科在学中及び財団法人電力中央研究所において，シリコン半導体および高分子絶縁材料（ポリエチレンおよびポリカーボネート）の放射線効果に関して行なった研究をまとめたもので，2部 10 章から構成されている。以下各章ごとに順を追ってその内容の梗概を述べる。

序

電気材料の放射線照射研究の重要性とその方法論を述べた。

第1部　シリコン半導体の放射線損傷

第1章　序　論

本章では半導体の放射線損傷に関する研究の沿革と現状に触れ，未解決の問題を挙げ，その問題点を解明することがいかに重要であるかを述べることによって，本論文第1部の目的と意義を明らかにした。

第2章　N型シリコンの放射線損傷（ガンマ線）

N型シリコンにガンマ線を照射すると，A中心及びE中心なるアクセプタ型の欠陥が導入される。その欠陥中心の生成消滅機構をHall効果の実験から調べた。

A中心の導入率は酸素含有量の多いプルド・シリコンの方がそれの少ないフロート・ゾーン・シリコンよりも大きく，E中心の導入率はプルド・シリコンでは酸素が放射線照射で生成するvacancyを多く捕えるため小さい。A中心は，ある照射量以上で負の焼鈍現象を示し，焼鈍温度が照射量と共に増大する。転位の周囲に多くのvacancy が出来るモデルを用いると定性的にこれらの現象が説明出来ることが分った。

第3章　P型シリコンの放射線損傷（ガンマ線）

P型シリコンにガンマ線照射をするとJ中心というdivacancyが生成されると言われているが，そ

のほかに同一エネルギー準位にE中心と同様の dopant−vacancy complex が生成されることが分った。この種の欠陥中心の放射線導入率や焼鈍効果には転位の影響が顕著であるので，N型シリコンの場合に提案された局在化した vacancyのモデルが支持される。

第4章　シリコンの中性子照射効果

N型シリコンに中性子を照射すると，深いアクセプター準位が数多く導入される。これらは dopant に無関係な準位で，焼鈍曲線から2種以上の欠陥中心を含んでいると言える。又，酸素に関係した浅い準位も観測された。さらにP型シリコンでは boron − vacancy pairs が導入されると考えられる。

第5章　結　論

半導体の放射線損傷に関する第2章から第4章までの研究結果を総括して第1部の結論を述べた。シリコンの電気特性に関する耐放射線性を大きくするには，酸素を多く含むシリコンを用いることが望ましい。

第2部　高分子絶縁材料の電気的性質

第1章　序　論

本章では主として高分子絶縁材料の最近の動向と電気絶縁に対するその重要性を述べた。さらに絶縁材料の研究方法の概観にふれると同時に放射線を照射して物質構造を変化させることによって，ある場合には，これらの絶縁物の電気的性質や伝導機構の解明に大いに役立つことおよび放射線を利用して高分子材料の改良が行えることを述べた。よって本論文第2部の目的と意義を明らかにした。

第2章　高分子絶縁材料の電気伝導

本章では高分子絶縁材料の高電界電気伝導の機構を明らかにするために，ポリエチレンおよびポリカーボネートを用いて放射線照射と電気伝導の関係を調べた。一般に絶縁物の電流密度と印加電界との関係は，低電界からオーム則領域，空間電荷制限領域及び急増領域に分けることができる。高電界における急増領域は深いドナーと浅いトラップがある場合のドナーからの Poole − Frenkel emission によるものと結論された。ポリエチレンでは電子線照射によってドナーとトラップが同時に導入され，ポリカーボネートでは浅いトラップが導入される。

第3章　高分子絶縁材料の光伝導

可視から近赤外領域の光を照射するとポリエチレンやポリカーボネートに光電流が流れることが見

出された。これは光の吸収熱によるものではなく，トラップやドナーの存在を支持する実験結果である。ポリエチレンの場合，電子線を照射すると大きな光電流が得られ，光電流－光強度特性，光電流－温度特性，光電流の時間特性の解析の結果，２種のトラップと深いドナーが存在するらしいことが結論された。電子は浅い準位に捕えられながら伝導を行なうと推定され，暗電流の急増する電界で光電流が飽和あるいは減少を示すことは Poole－Frenkel 効果を支持している。光感応中心は結晶領域にあり，電子線照射によって生成する準位に対して空気中の酸素はキラーの役目をすることが分った。

第４章　高分子絶縁材料の絶縁破壊

ポリエチレン及びポリカーボネートの絶縁破壊機構は著者の実験結果から－200 ℃附近，－70℃～軟化温度及び融点付近の３つの温度領域に分けることが出来る。すなわち，－200 ℃では電子なだれ，－70℃～軟化温度では電子熱破壊および融点付近では電気機械破壊が起っていると考えられる。従来から２次転移温度以上で電気機械破壊が起るといわれていたが，本実験結果では否定的である。ポリエチレンでは－200 ℃において電子なだれが起るとして絶縁破壊電界の試料厚依存性から，分子内の電子易動度は３$cm^2/V\cdot sec$ となった。－70℃ 付近では結晶化度の小さいものほど直流破壊電界が大きくなる。これは結晶化度が小さいほどトラップが多いと考えられるので多くの注入電子を捕えることによって，より大きな負性空間電荷層を形成するためと考えられる。この温度付近では直流破壊電界は試料厚が増大すると共に増大する傾向にあるが，そのことは空間電荷層の存在を支持している。－70℃から軟化温度までのポリエチレンの絶縁破壊電界の温度依存性から，浅いトラップのエネルギー位置が伝導帯の下約 0.2 eV であることが求められた。この結果と直流電気伝導及び光伝導の結果から，照射ポリエチレンにおいて，伝導帯下 0.2eV と 0.5eV の位置にトラップ，1.4eV の位置に深いドナーが存在することを提案した。

第５章　結　論

高分子絶縁材料の電気的性質の主に放射線照射効果に対する第２，３，４章の研究結果を総括することによって，本論文第２部の結論とした。

目　　次

序

第1部　シリコン半導体の放射線損傷

第1章　序　　論 …… 11

第2章　N型シリコンの放射線損傷（ガンマ線） …… 17

2.1　緒　　言 …… 17

2.2　実験方法および装置 …… 17

2.3　放射線照射で生じた準位の解析方法 …… 22

2.4　シリコンA中心 …… 24

2.4.1　ガンマ線照射シリコン中のA中心の存在の証拠 …… 24

2.4.2　A中心の焼鈍効果 …… 28

2.4.3　A中心の焼鈍温度に対するガンマ線照射線量効果 …… 29

2.4.4　A中心の負の焼鈍過程及び総線量効果に対する一考察 …… 31

2.5　深い欠陥準位 …… 35

2.5.1　深い準位の導入率 …… 35

2.5.2　E中心の焼鈍過程 …… 37

2.5.3　格子間不純物のシリコン単結晶への影響 …… 38

2.6　結　　言 …… 40

第3章　P型シリコンの放射線損傷（ガンマ線） …… 43

3.1　緒　　言 …… 43

3.2　実験方法及び試料 …… 43

3.3　P型シリコンのガンマ線照射効果 …… 45

3.4　J′中心の導入率に対する転位の影響 …… 49

3.5　J′中心の焼鈍過程と転位の影響 …… 51

3.6　E中心とJ′中心の類似性への考察 …… 52

3.7　ガンマ線照射でシリコンに生ずる主な欠陥の荷電状態の考察 …… 54

3.8　結　　言 …… 55

第4章　シリコンの中性子照射効果 …… 59

4.1　中性子照射によって生成する欠陥とその焼鈍 …… 59

4 2.　結　　言 …… 61

第5章　結　　論 …… 65
第2部　高分子絶縁材料の電気的性質に対する放射線照射効果
第1章　序　　論 …… 71
第2章　高分子絶縁材料の電気伝導 …… 77
2.1　研究の現状 …… 77
2.2　絶縁物の電気伝導機構 …… 80
2.2.1　エネルギー帯モデルによる電気伝導 …… 80
2.2.2　ホッピング・モデル …… 81
2.2.3　エネルギー帯モデルに浅いトラップの考えを導入するモデル …… 83
2.2.4　空間電荷効果 …… 83
2.2.5　Poole－Frenkel 効果と Schottky 効果 …… 85
2.3　実験方法及び試料 …… 87
2.4　電子線照射によるポリエチレン及びポリカーボネートの物質構造変化 …… 88
2.5　ポリカーボネートの電気伝導 …… 90
2.6　ポリエチレンの電気伝導 …… 94
2.7　Schottky 型電子放出による解析 …… 99
2.7.1　$\ell og(J/F) - \sqrt{F}$ 特性 …… 99
2.7.2　$\ell og(J/F) - \sqrt{F}$ 特性における勾配の検討 …… 103
2.7.3　導電率の活性化エネルギー …… 105
2.8　高分子絶縁物の電気伝導モデル …… 106
2.9　結　　言 …… 108
第3章　高分子絶縁材料の光伝導 …… 115
3.1　緒　　言 …… 115
3.2　光伝導の理論機構 …… 117
3.3　実験方法 …… 121
3.4　タングステン・ランプ光による光伝導 …… 121
3.5　クセノン・ランプ光による光伝導 …… 126
3.5.1　光電流応答波形 …… 127
3.5.2　光強度と光電流 …… 129
3.5.3　光電流－電界特性 …… 130
3.5.4　光電流に対する酸素の効果 …… 132
3.5.5　光電流に対する結晶化度効果 …… 135
3.5.6　他の材料の光電流 …… 136

3.6　実験結果検討 …… 137
3.7　結　　言 …… 140
第4章　高分子絶縁材料の絶縁破壊 …… 145
4.1　緒　　言 …… 145
4.2　高分子絶縁材料の概説 …… 146
4.3　絶縁破壊機構 …… 148
4.4　実験方法 …… 151
4.5　実験結果 …… 151
4.5.1　結晶化度の絶縁破壊に及ぼす影響 …… 152
4.5.2　電子線照射効果 …… 153
4.5.3　絶縁破壊値の試料厚さ効果 …… 154
4.5.4　ポリカーボネートの絶縁破壊 …… 155
4.6　検　　討 …… 157
4.6.1　高分子の融点付近の絶縁破壊 …… 157
4.6.2　－70℃～軟化温度での絶縁破壊 …… 158
4.6.3　－200℃での絶縁破壊 …… 160
4.6.4　エネルギー・ダイヤグラム …… 162
4.7　結　　言 …… 163
第5章　結　　論 …… 169

序

電気材料の研究は，最近マテリアル・サイエンスと呼ばれる科学的手法を基盤とした科学の一分野として，固体電子工学を突破口に一大躍進を遂げた。マテリアル・サイエンスでは事象は基本粒子の配置と相互作用によって理解される。このような学問は，新しい物質や新しい実験手法が発見されると，それを足掛りとして，急速に発展することは周知のことである。マテリアル・サイエンスは一つの見方によれば，格子欠陥を含む結晶体に対する固体物質からエレクトロニクスに続く分野及び非晶体の高分子科学から生体科学につながる分野の２つに大きく分類される。

本論文ではこの２つの分野における材料のうち代表的なものに対して放射線照射という観点から研究を行なった結果をまとめたものである。そこでは，

① 宇宙開発および原子力開発の発展途上に生じる材料の放射線損傷および劣化とその防止方法

② 物質構造の変化と電気的性質の変化の追求から電気的特性の解明をするような実験技術の手法

なる２つのポイントに重点が置かれている。

第1部

シリコン半導体の放射線損傷

第1部

第1章　序　　論

第1章 序　　論

シリコンやゲルマニウムの様に比較的性質のよく分っている半導体の放射線損傷は，他の化合物半導体などと比べて，入手容易なことと実験結果の解析がそんなに困難ではない（例えば欠陥準位濃度が小さい）という理由で，ここ十数年来研究が続けられて来た。1957 年頃までは，放射線損傷の研究は禁止帯中の欠陥状態の位置づけに集中されていた。又，シリコンとゲルマニウムは同時に研究が開始されたにもかかわらず，シリコンの方は文献の集積が少い。1956 年の放射線損傷の概説で Crawford と Cleland[1] はこの事態をシリコンのオーム接触の困難さやシリコン中のエネルギー準位の決定の困難さ（エネルギー準位が温度で変るなど）の故だとしている。1957 年以後，欠陥中心の性質と構造を究める研究がされ始めた。

1947 年に Lark－Horovitz と Davis はN型とP型の多結晶シリコンの抵抗が 10MeV deutrons の照射で，数オーダ増加することをみつけた。直後，原子炉にシリコンを曝した場合，同じような徴候を示すことが Oak Ridge Natonal Raboratory でみつけられ，これらの仕事の結果は 1951 年 Lark Horovitz によって論じられた。[2] その後，P型でもN型でも長く照射すると実際に真性に近ずくことが各方面から報告された。[3] 例えば始めP型の単結晶シリコンに 7×10^{17} fast neutrons/cm^2 だけ照射すると Hall 係数と比抵抗の温度依存性は 0.56eV±0.02eV の活性化エネルギーに相当する結果が得られた。即ち，放射線照射によって欠陥が生成するため，フェルミ準位は禁止帯の中央にピンづけされたことになる。照射量の函数としてのシリコンの導電率変化の探究から種々のことが明らかにされている。さらに，フェルミ準位の最終状態に関する実験事実を考慮に入れて，2つの占有された状態と2つの空の状態がそれぞれエネルギー・ギャップの中央で上下対称になっており，場所的に均一に分布しているという Lark－Horovitz モデルが提案された。[2] 然しながら 1956 年までの電気的及び光学的測定は準位の位置づけの解答を得るには至らなかった。今日に至って，欠陥準位の構造はゲルマニウムよりもよく理解されるようになった。[4] これは放射線照射によって生成された欠陥がシリコンではより安定であることに起因していると信じられている。Purdue 大学では，例えば強く照射された試料では $10^5\ \Omega$－cm のまま数年間室温に放置しても安定であった。

一方，ゲルマニウムは室温で焼鈍過程がみられる。これまでは，bulk の性質に生じた変化（例えば抵抗，Hall 係数，少数担体寿命，光の透過率など）を観測して調べられて来たが，これらの方法では欠陥の構造を究めるには直接的情報を与えない。近年，微視的構造を調べるのに便利な画期的な手法 ESR（Electron Spin Resonance）が開発されて来た。この手法によって，定性的解析に終始していた半導体の放射線損傷の研究はここに一変して，欠陥の構造を解明出来るようになって来た。

放射線損傷は以下のような思想の下に研究されている。[5]

(1) 損傷生成の機構

(2) 生成された欠陥の構造と挙動

(3) 欠陥が固体の性質に及ぼす影響

(4) 焼鈍効果

(1)では欠陥生成のエネルギーしきい値，欠陥生成に同時に寄与する他の効果（ thermal spikes , displacement spikes , replacement collisions , forcussing collisions, plastic spike and crwdions , knock－on 現象など）が問題になる。ESR や赤外線吸収などの測定で(2)のような微視的な意味での物理的モデルを得るように努力している。又(3)では抵抗，Hall 係数，担体寿命などの変化を研究することによって，逆に欠陥の性質を調べることが出来る。物理的モデルをたてるには，ESR に比べて間接的すぎるが，固体性質の変化を充分調べることが出来る。(2)(3)を調べる場合に(4)の手法を併用することによって，さらに欠陥の本性に近づくことが出来る。これら4つの問に対する解答はもちろん損傷を生成させる放射線の種類によって異なる。例えば，電子線とガンマ線照射では始めの変化のみが起り，カスケード衝突の問題は無視することが出来るが，中性子照射では，中性子の持っているエネルギーが大きいため，カスケード衝突が重要な欠陥生成の過程となる。

以下にシリコンの放射線損傷の 1956 年以後の簡単な概観を述べる。半導体の放射線損傷効果の研究の目標の1つは実際の損傷の構造的モデルをたてることである。これまでの仕事の多くは Crawford ら[(1)(2)] によって論じられているが，電子のエネルギー準位の決定や James－Lark－Horovitz モデルの予想との比較に終始していた。然しながらこのモデルは種々の準位のうちの1つにしかすぎない。実際，電子線照射したシリコンの Hall 易動度や担体寿命の測定で欠陥が互いに pairing を行なっている事が重要であると考えられるようになって来た。又，シリコン等の半導体では，照射放射線の種類によって異なった型の残留損傷があるということが分っている。その結果，室温で残っている損傷をもっと複雑なモデルで説明されるようになった。その複雑さのいくつかは，

(1) 生成された欠陥と不純物の相互作用

(2) 生成された欠陥同志の相互作用

(3) 大きく歪んだ領域の導入

(4) 損傷周囲の静電場の影響

等である。

電子線照射シリコンについては Bemskj[(6)(7)] Watkins[(8)－(12)] らは ESR を使って生成欠陥の本性をかなり明らかにした。

すなわち，Watkins は図1.1の様なエネルギー準位が存在することを示した。図でA中心はシリコン vacancy と酸素原子の複合中心で，形状[(10)(13)(14)] 及びエネルギー準位[(14)(15)(16)] についてはほとんど疑

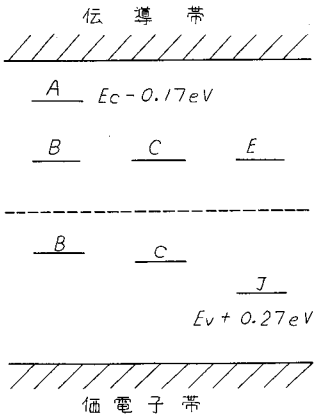


図1.1 1.5MeV電子線照射シリコン中の欠陥のエネルギー・ダイヤグラム（Watkinsによる）

いを残していない。B中心は明白ではないが1つの dangling bond をもった多分1つ又はそれ以上の vacancy を含む欠陥と思われる。不純物原子がこの欠陥に関係しているかどうかは未だ決め手がない。E中心は一般にはドナー不純物と vacancy の複合中心であり，このモデルに対しては種々の間接的証拠がある。[14][17][18] J中心とC中心は同じ欠陥で，荷電状態のちがいによるものであり，divacancy のように考えられる。このようにいちおうのモデルはたてられているが，A中心以外の複合中心に関連した準位の数や位置については未だ不明確な点が多い。引上げ法で製造されたシリコン（プルド・シリコン）では酸素原子が 10^{18} atoms/cm^3 程度含まれているためにA中心の放射線による導入が非常に大きく，他の欠陥の導入の程度が相殺されるという現象すなわち酸素原子が多くの vacancy を捕える現象[14][19] がみつけられたが，酸素原子の含有量の少ないN型シリコン（$<10^{16}$ oxygens/cm^3）では divacancy[12] と phosphorous－vacancy complex （E中心）[11][12] による ESR のスペクトルを観測している。電気的性質の測定結果はこの予想を支持している。[14][18][21] divacancy とE中心に対する準位については最近 Sonder が論じている。[19]

一方，中性子照射シリコンの生成欠陥の ESR は始め Schuttz－Du Bois[22] らによって報告されて以来，Fan[23] によって発展させられた。中性子のような高エネルギー粒子をシリコン等に照射すると中性子によって knock－on された原子は大きなエネルギーを得るために，隣接原子に衝突して次々と衝突を起すことが考えられるので，電子線やコンプトン電子（ガンマ線照射による）などの低エネルギー放射線によるものよりも，シリコンの性質に大きな変化をもたらすことが予想出来る。実際，原子炉で照射したシリコンはP型，N型にかかわらず真性に近づくことは始めに述べた。電子線やガンマ線照射では通常初段の変位だけであるが，中性子のような高エネルギー粒子ではカスケードが主に起って来る。重い粒子例えば deutrons，protons では 10 displacements/primary 程度の中庸のカスケードが起る。ところが fast neutrons では primary knock－on が非常に強いのでカスケードは 10^3 にもなる。核分裂生成物の場合には，それ自身に数十万の変位を含んでいる。従って，放射線の種類は変位や場所的分布を論じる場合には特に重要である。fast neutrons の照射では interstitial と vacancy は充分遠いところに離れてしまう一方，カスケードによって比較的大きな群がりを形成する。この群がり形成のために，局部電界が生じ担体の散乱に寄与する。又，この様に欠陥が局在化している場合には，欠陥濃度の算定が困難となる。Fan ら[23] は中性子照射シリコンを 170 ℃で2時間熱処理した後にN中心が出来ることを報告し，Watkins のB中心と g テンソル値が極似していることから，同一欠陥である可能性があるとしながらも，以下の両者間の実験事実の相異から，両者がシリコン原子に関連した dangling bonds としても，それらは同じ欠陥ではないとしている。すなわち，B中心は常温照射で生成されるが，N中心は 50 ℃での照射では生成されずに高温の熱処理後見られるものである。[24] Wun と Newell[24] は pile－neutron 照射でN中心のほか4つのスピン系の ms＝0 から ms＝±1 への遷移で起るスペクトルを見つけて Spin I 中心と名付けた。中性子照射で生成する欠陥のエネルギー位置のこれまでの結果とその測定法を図1.2に示す。

本論文第１編では，シリコンにガンマ線及び中性子線照射をした場合に生成する欠陥の導入率，禁止帯中のエネルギー位置及び欠陥の焼鈍過程を明らかにした。特にガンマ線照射により生成される欠陥について詳細に調べ，導入及び焼鈍過程に対する含有酸素と転位の効果を検討した。

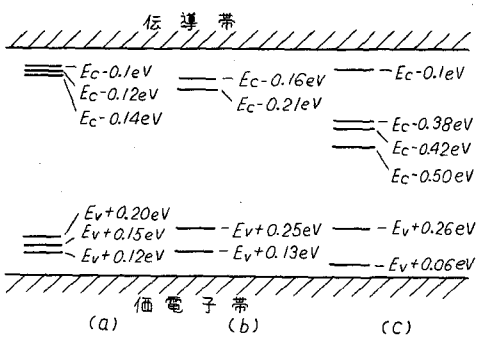


図1.2　中性子照射シリコンの欠陥準位のエネルギー・ダイヤグラム
(a)　EPR[23]　(b)　赤外線吸収スペクトル[26]
(c)　Hall効果

第1部

第2章　N型シリコンの放射線損傷（ガンマ線）

第2章　N型シリコンの放射線損傷(ガンマ線)

2.1 緒　言

N型シリコンにガンマ線を照射すると1.5MeV程度のエネルギーを持つ電子線を照射した場合と同じく，Ec－0.16eV 及び Ec－約0.4eV にアクセプター準位が生成されるが，ガンマ線のエネルギー，欠陥の導入率及び焼鈍過程からこれらの欠陥は電子線照射で生成される欠陥と同種のものであると結論した。Ec－0.16eV の欠陥はA中心と呼ばれ，酸素と vacancy との複合中心であるが，ガンマ線照射後，常温以上の熱処理でその数が増大し（負の焼鈍効果），焼鈍消滅温度は欠陥の濃度いい換えるとガンマ線の総線量に関係すること（総線量効果）が見い出され，半定量的にモデルを検討した。このモデルでは転位が vacancy の消滅する sink と考えたが，この転位の効果を第3章で詳細に検討した。

Ec－約0.4eV の欠陥は，P－doped Si の場合にはE中心とよばれ，ドナーとしての燐原子と vacancy の複合中心で，ガンマ線照射の場合もこの欠陥の導入率がドナー濃度に比例することが確認された。更に他のドナー不純物（例えばアンチモン原子）を含むシリコンにおいても同様の欠陥すなわち donor－vacancy complex が導入されることが分った。

A中心及びE中心は放射線照射で導入される vacancy に関連しているので，それらの導入率は酸素濃度と dopant 濃度に依存して決まると言える。

又，thermal conversion に関連して，シリコンにニッケルを拡散導入した場合のニッケル・アクセプターの挙動を検討した。

2.2 実験方法および装置

各実験温度における伝導電子（又は正孔）の数を Hall 効果から求めた。すなわち

$$n = -1/R_H e \tag{1}$$

但し，n：伝導電子濃度（cm^{-3}），R_H：Hall 係数（cm^3／coulomb），e：電子電荷（coulomb）この場合電子の Hall 易動度とドリフト易動度の比 μ_H/μ と1に選んだ。Hall 係数は

$$R_H = 10^8 \frac{W \times V_H}{H \times I} \tag{2}$$

Hall 易動度は

$$\mu_H = \sigma R_H \tag{3}$$

で与えられる。但しW：試料厚（cm），V_H；Hall 電圧（volts），H：磁界（oersted），I：電流（ampere），σ：導電率（℧/cm），

試料の形の例を写真1.1に示す。試料の長さ方向に電流を流し，写真面に垂直に磁界を印加して Hall 電圧を測定する。Hall 電極対の幾何学的なくいちがいによって生じる電圧を消去するために

磁場反転法あるいは磁場変化法を用いる。

正負の同一磁場±Hを印加しそれぞれのHall 電圧V+，V− を求め平均を行なう。誤差を与えるこの種の電圧は磁場に無関係なので消去できる。

$$R_H = 10^8 \frac{W}{I} \cdot \frac{V_+ + V_-}{2H} \tag{4}$$

但し $V_+ = V_H + \triangle V$，$V_- = V_H - \triangle V$ である。

又，磁場変化法はHと V_H の関係を直線的として，そのスロープを計算する方法である。すなわち

$$R_H = 10^8 \frac{W}{I} \cdot \frac{V_2 - V_1}{H_2 - H_1} \tag{5}$$

本実験では H と V_H の直線性の確認後(5)式に従って計算を行なった。

写真1.2，1.3に実験装置の写真を示す。磁界は高電圧小電流型電磁石を用い

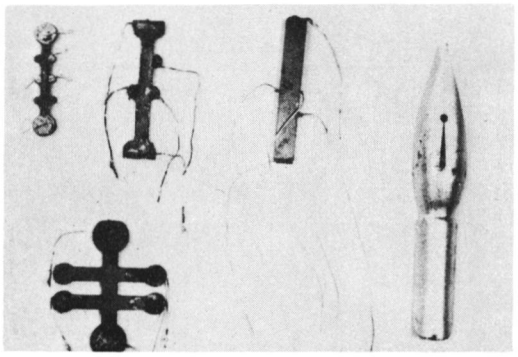


写真1.1　試　料　例

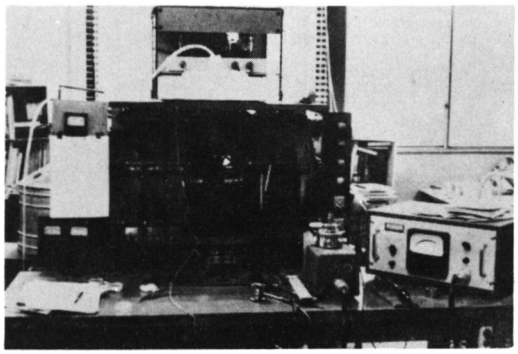


写真1.2　Hall 効果測定装置
（マグネット，振動容量型電圧計およびクライオスタット）

て発生し 4cm 間隙で 6000 ガウスまでが得られた。電流電圧測定にはタケダ理研製振動容量型エレクトロメータ 84 H型 を使用した。写真1.2において電磁石の中央に見えるのがクライオスタットで，図1.3に示すような形をしている。試料は冷媒容器に接触した銅に石英板を貼りその上に密着される。温度は液体窒素とヒータ熱による平衡で液体窒素温度から常温あるいはそれ以上が得られる。

一般に半導体表面にはガス吸着等による表面準位が存在して，表面バリヤーを作っているので，これに直接金属をつけると整流性を示す。電極金属と半導体の間に半導体の小数担体に対する再結合速度が非常に大きい中間層を入れるとオーム接触に近くなる。これは高再結合接触と呼ばれている。この接触の欠点は機械的変質層のため直列抵抗がやや大きくなることと，一般に再結合速度の大きい領域では電子－正孔対の発生もまた大きいので，半導体中へ逆に小数担体を注入するのと等価になる。又，半導体と同じ伝導型の高い不純物濃度をもつ領域を入れることによってもオーム接触が出来る。とくにこの場合には前者のような不要の粒子の注入が抑制出来ることから非注入接触と呼ばれている。しかしこの接触では例えば n と n^+ との間にはある種の接合が存在し非直線的な予想も出来る。ただこの接触はその非注入の特性によって多く利用されている。この接触では比抵抗の小さい領域を間にはさむので直列抵抗も小さく，機械的電気的にも安定している。

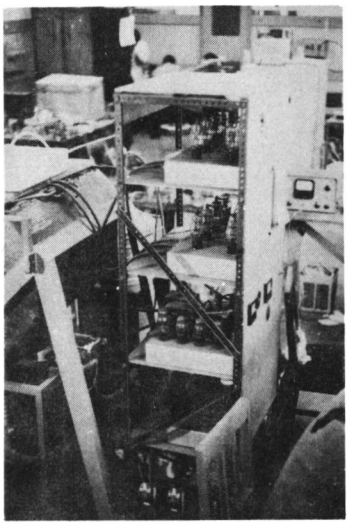


写真1.3　マグネット電源部

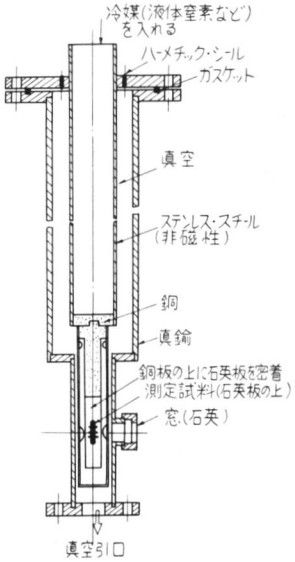


図1.3　Hall 効果測定用
クライオスタット

高再結合接触には超音波で表面酸化膜等を破壊しながらハンダ付けする方法，導電塗料（例えば銀ペイント）による方法，メッキによる方法，蒸着による方法等がある。本実験では使用した試料の抵抗が高いため電極作成がかなり困難であった。種々の方法を試みた結果，N型シリコンに対しては無電界メッキを行なってその上で Flux Bを用いて白金線をハンダ付した。使用したニッケル・メッキ液は

$NiCl(6H_2O)$　　30 ± 1 g

$NaH_2PO_2(H_2O)$	10 ± 1 g
$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$	65 ± 1 g
NH_4Cl	50 ± 1 g
H_2O	1000 cc

の組成のものであった。そのメッキの方法は試料の前処理とメッキ作業からなっている。

試料の前処理順序は

(1) 2000 メッシュ金剛砂で磨く（ optical flat になってはいけない）

(2) トリクロルエチレンで脂肪分を洗滌

(3) メチルアルコールでトリクロルエチレンを洗滌

(4) Hot HNO_3（濃）70 % で 90°～ 95°C 6分間エッチング

(5) 蒸留水で1分間洗滌

(6) HF に浸けて1分間放置

である。メッキ作業は下記のように行なう。

(1) メッキ液の温度を 90 ℃にする。

(2) メッキ液が緑色から青色になるまで NH_4OHを加える。（メッキ液 100 cc に対して NH_4OH 約4cc）

(3) 試料をＨＦからとり出し蒸留水で洗滌（前処理とのタイミングが肝心）

(4) メッキ液に試料を入れて3分間放置（ 20mg／(inch)^2 ・min のニッケルメッキが出来る）

(4)の工程のうち N_2 炉中 820℃で2.5分 sintering を行なって，400℃ にて2時間焼鈍すれば電気的機械的により良好な接触が得られるといわれているが試料中にニッケルが導入されることをおそれて採用しなかった。

次に非注入接触には合金による方法，電気ボンドによる方法等があるが後者の方法を採用した。その方法を図1.4に示す。CP−4 でエッチしたシリコン表面に金線を置き，石英の細棒で軽く圧え，そのごく近くに別の電極（ペン先を使用）を当てる。適当に充電した電気エネルギーをペン先と金線とを接触させることによって放出させると，圧着点では放電々流によって自己加熱が起り接触が出来る。金線には半導体のＰ型・Ｎ型に従って，それに相当する不純物を入れておくと一層良好な結果が得られる。高抵抗のＰ型でもこの方法で低温までオーム接触が得られた。市販のマイクロ・ボンド・ウェルダーでは試料全体が加熱して望ましくない場合がある。

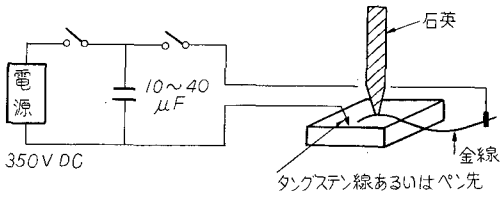


図1.4　熔接法による金電極作製方法

上記の方法では局部加熱しか起らないため，試料の温度を上げずにすむ上に手間がかからない。この方法の最大の欠陥は，出来たコンタクトの機械的強度が小さいことなので　引張り力をかけない工夫又はたとえば導電塗料などを用いて機械的強度の増大をはわることが必要である。P型シリコンではニッケル・メッキ法はニッケル中のリンのためP－N接合を作るので，もっぱら電気ボンド法によった。その場合，金には2％のガリウムを入れた。

試料の放射線照射はC_o^{60}からのガンマ線を利用した。C_o^{60} は 1.17MeV および 1.332MeV のガンマ線と 0.31 MeV のベータ線を出す。その半減期は 5.25 年である。ガンマ線照射は初期には大阪大学枚方学舎の線源を使用していたがのちに大阪大学付属産業科学研究所の線源を主に使用することになった。付録1.1および1.2に示すように水プールの中で照射が行なわれた。大きなガンマ線照射線量率が必要な場合には東海村の原子力研究所のガンマ・フィールドを使用した。以上はN型シリコンの場合であるが，P型シリコンの場合には産業科学研究所のホット・ケーブにて線量率を比較的大きくして照射を行なった。その線量率を付録1.3に示す。一方，中性子照射は東海村原子力研究所のJRR－1 原子炉で行なわれた。

焼鈍の実験は特にキャリヤ・ガスを流通させないで，空気中にて常温から360℃の間で行なった。その焼鈍炉を写真1.4に示す。

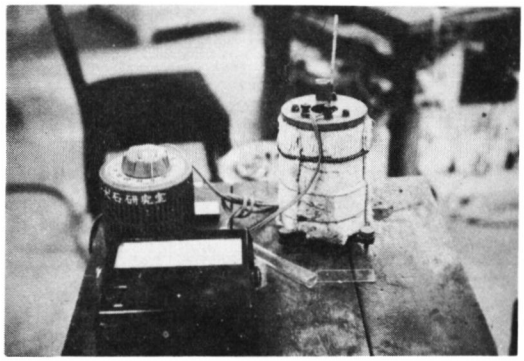


写真1.4　焼　鈍　炉

フロート・ゾーン・シリコン（F.Z.Si）とプルド・シリコン（Pulled Si）とは酸素含有量が異なる。酸素の存在は赤外線吸収曲線において9ミクロンの吸収で検知することが出来る。その濃度が10^{17} cm^{-3} 以上の場合には計算が可能で，次式で求められる。

$$N_o = \frac{9n}{2(n^2+2)^2} \cdot \frac{3\mu C}{\pi e^2} \alpha max \cdot H \qquad (6)$$

但し，N_o：酸素原子濃度，n：屈折率（シリコンでは3.55），C：光速，e：電子電荷，μ：Si－O の有効質量，αmax：吸収係数の最大値，H；吸収曲線の半値巾，である。シリコン中の酸素の赤外線吸収スペクトルの例を図1.5に

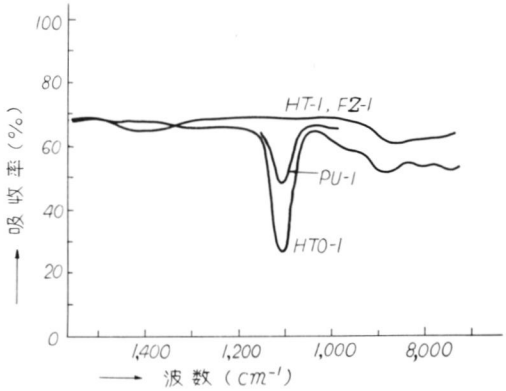


図1.5　シリコン中の酸素による赤外線吸収曲線

示す。

不純物の導入は本実験の場合ニッケのみであるが，前述のニッケル・メッキを行なった後，アルゴン気中で 800 ℃ 30 分放置して，シリコン表面のニッケルを内部に拡散させて導入した。その後 400 ℃ 1 時間焼鈍した。

2.3 放射線照射で生じた準位の解析方法

N型半導体に照射線照射を行なうと何種類かのアクセプタ型欠陥が生成されるとする。i 番目の欠陥を考え，その濃度を N_i，エネルギー準位を E_i，そこに存在する電子の濃度を n_i とすれば，n_i はフェルミ統計に従うので，

$$n_i = \frac{N_i}{1+r_i\, exp\ (-\frac{E_i-\zeta}{kT})} \qquad (7)$$

で与えられる。但し，r_i :スピン統計ファクター（付録1.4参照），ζ ：フェルミ準位である。一方，伝導帯に存在する電子の濃度には

$$n = N_c\, exp\ (-\frac{E_c-\zeta}{kT}) \qquad (8)$$

で与えられる。但し，N_c：伝導帯の有効状態密度，E_c：伝導帯下端のエネルギー，k：ボルツマン定数，T：絶対温度である。

簡単な計算及び実験データによると 90°K 以上ではドナーは解離して電子は出払い領域にあることが分る。（付録1.5参照）従って，

$$N_D = n + \Sigma\, n_i \qquad (9)$$

が成立する。但し，N_D：ドナー濃度である。(9)式においては価電子帯の正孔の数を伝導帯の電子の数に比して無視出来るとしている。深い準位が数多く導入される場合には，真性キャリヤ濃度と伝導電子濃度が同程度になる可能性があり，その場合には(9)式は成立しない。

1種類の欠陥だけが存在する場合には

$$N_D = n + n_1 \qquad (10)$$

(7)(8)(10)を使って，n_1 と ζ を消去すると，

$$(\frac{N_1}{N_D-n} - 1)\ n = r_i N_c\ exp\ (-\frac{E_c-E_1}{kT}) \qquad (11)$$

が成立する。Hall 効果の実験で，N_D および n が分るので，n の温度依存性から N_1 および $E_c - E_1$ を求めることが出来る。準位のエネルギー深さが分ると，

$$N_1 = (N_D - n)\left\{\frac{r_1 N_c}{n}\ exp\ (-\frac{E_c-E_1}{kT}) - 1\right\} \qquad (12)$$

によって N_1 が求められる。

1つの準位がフェルミ準位のちかくに存在して，他の準位が全てフェルミ準位より kT 以上低い位置にある場合にも同様の計算が出来て，

$$\left(\frac{N_1}{N_D-\sum_{i=2}N_i-n}-1\right)n=r_iN_c\ exp\left(-\frac{E_c-E_1}{kT}\right) \tag{13}$$

$$N_1=\left(N_D-\sum_{i=2}N_i-n\right)\left\{\frac{r_iN_c}{n}\ exp\left(-\frac{E_c-E_1}{kT}\right)-1\right\} \tag{14}$$

が得られる。

測定温度範囲でフェルミ準位以下に存在する欠陥はみかけ上ドナー濃度を減じたことになる。従ってその種の欠陥のエネルギー準位は不明であるが，導入の数は未照射試料と比べることによって容易に算定することが出来る。今，アクセプター準位を1種類として，そのエネルギー準位を E_A とすると，$E_c-E_A=0.16\ eV$，$N_D=2.0\times10^{13}\mathrm{cm}^{-3}$，$r_i=1$ に選んだ場合，アクセプター濃度をパラメータにして伝導電子濃度の温度依存性の理論曲線を図1.6に求めた。同図からも分るように，N_A の導入が少ない場合，換言すればアクセプタ濃度がドナー濃度に等しいかそれ以下では，曲線のスロープはアクセプタのエネルギー深さを与えないことに注意する必要がある。この様な場合に，エネルギー準位を求めたい場合は(11)式に従ってデタを再整理すればよい。しかし N_A が小さい場合には誤差が大きくなる。伝導電子の温度依存性がアクセプターのエネルギー深さを与えるとすれば，これはフェルミ準位がアクセプタ準位に停止することを意味している。従って，準位の決定にはフェルミ準位の温度依存性を求めることで再検討が可能である。

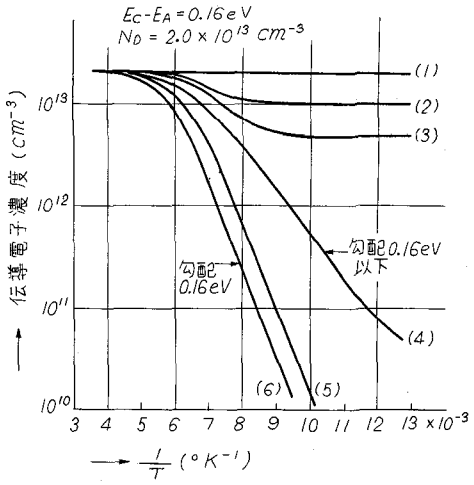


図1.6　N型シリコンに1種類のアクセプタを含む場合の伝導電子濃度の温度依存性の理論曲線
$r_i=1$ と選んだ
アクセプタ濃度（N_A cm^{-3}）(1): 0, (2): 1.0×10^{13}, (3): 1.5×10^{13}, (4): 2.0×10^{13}, (5): 4.0×10^{13}, (6): 8.0×10^{13}

シリコンに中性子を照射した場合のように抵抗が非常に大きく変る場合には，キャリヤの平衡の式は

$$p+N_D=n+n_A \tag{15}$$

となる。正孔濃度 p はフェルミ準位により決まり

$$p=N_V\ exp\left(-\frac{\zeta-E_V}{kT}\right) \tag{16}$$

となる。但し，N_V：価電子帯の有効状態密度，E_V：価電子帯の上端のエネルギーである。

(7)(8)(15)(16)式を用いると，$N_D \gg n-p$ として

$$N_c N_D \, exp\left(-\frac{E_c-E_A}{kT}\right)+N_c N_V \, exp\left(-\frac{E_c-E_V}{kT}\right)=n\,(N_A-N_D+n) \qquad (17)$$

が得られる。$(E_c-E_A) \leq \frac{1}{2}(E_c-E_V)$ ならば $(N_V/N_D)\, exp\,(-(E_c-E_V)/2\,kT) \lesssim n/N_D \ll 1$ が成立するので，左辺第2項は無視出来る。

$N_A > N_D$ ならば右辺のカッコ内の n は省略出来るので

$$n=\frac{N_c N_D}{N_A-N_D}\, exp\left(-\frac{E_c-E_A}{kT}\right) \qquad (18)$$

が得られる。

2.4 シリコンA中心

2.4.1 ガンマ線照射シリコン中のA中心の存在の証拠

電子線を照射したシリコン単結晶には伝導帯下0.16 eV ないし0.17 eV の位置に，図1.7に示すようなA中心と呼ばれる vacancy と酸素の複合中心が生じていることは Watkins によって提案され今日では定説となっている。電子加速器からの高エネルギー電子によるシリコン結晶の損傷とガンマ線照射で生じるコンプトン電子による結晶の損傷との間にはある程度の相違があると考えられるが，C_o^{60} からのガンマ線はほぼ1 MeV のエネルギー（1.17 MeV 及び1.332 MeV）を持っているので，そのエネルギー付近の値をもつ電子の照射では，ガンマ線照射と酷似していることが予想される。もちろん，例えば欠陥導入率が多少相違するという事はありうることである。

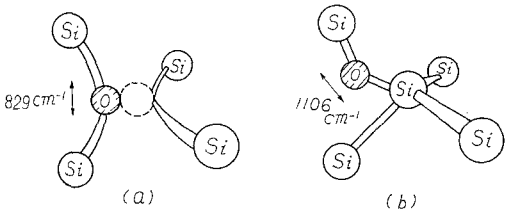


図1.7 シリコン中の酸素の状態
(a) Watkins のA中心モデル（(b)から(a)の形になる）
(b) interstitial oxygens（ブルド・シリコンでは赤外線吸収で検知出来る）

シリコン単結晶を§2－2で述べた方法で，ガンマ線の常温照射を行なった。その結果，N 型シリコンでは，ドナーが出払い領域にある温度範囲（付録1.5参照）で伝導電子濃度が温度変化を示す。その1例を図1.8から図1.11 に示す。これらは，ガンマ線照射によって伝導電子をトラップする性質をもつアクセプタ型の欠陥準位が導入されたことを示している。これらのデータを§2.3で述べた方法で解析した結果，$E_c-0.16$ eV ないし $E_c-0.17$ eV のエネルギー位置にアクセプター準位が導入されていることが分った。図1.12 に比較的大線量を照射した試料でのフェルミ準位を

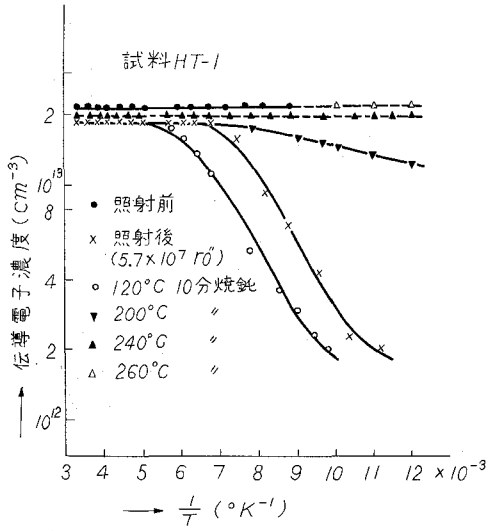


図1.8　フロートゾーン法N型シリコンに比較的低線量のガンマ線を照射した場合の伝導電子濃度の温度依存性

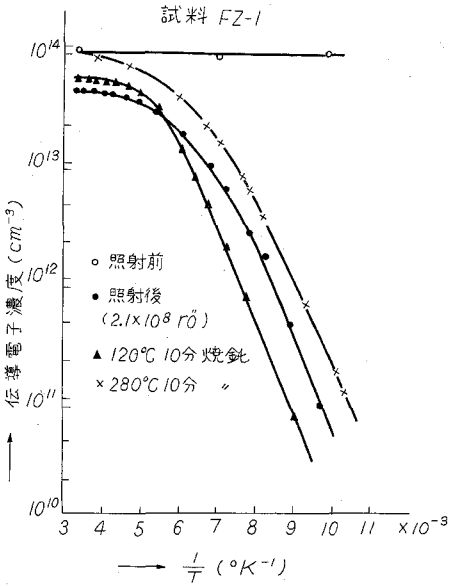


図1.9　フロートゾーン法N型シリコンに高線量のガンマ線を照射した場合の伝導電子濃度の温度依存性

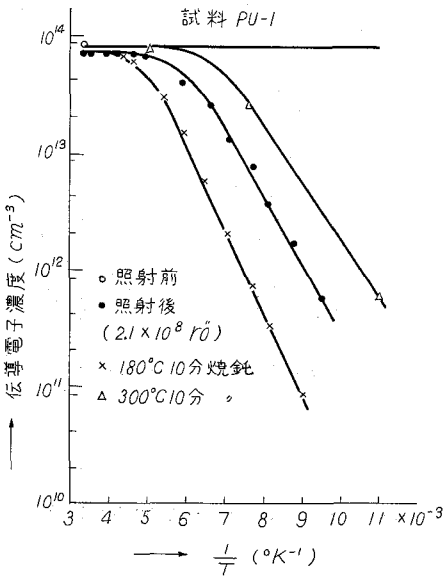


図1.10　引上法N型シリコンに高線量のガンマ線を照射した場合の伝導電子濃度の温度依存性

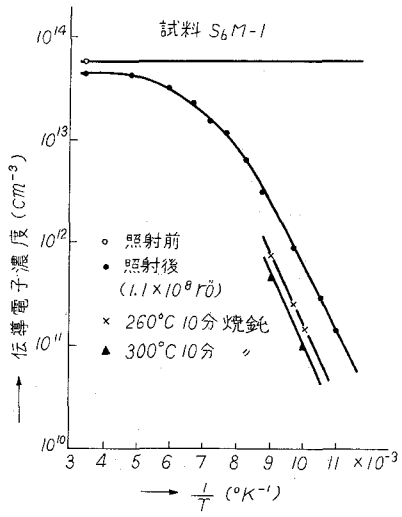


図1.11　フロートゾーン法N型（ドナーはアンチモン）シリコンに高線量のガンマ線を照射した場合の伝導電子濃度の温度依存性

求めている。低温側でフェルミ温度が，あるエネルギー位置に釘付けにされていることが分る。§ 2.3 の準位解析法はこのフェルミ準位の釘付位置に欠陥準位が存在していることを示している。付録 1.4 の解析で分るように，フェルミ準位の温度依存性の曲線において，釘付けされたフェルミ準位を絶対零度に外挿した場合のフェルミ準位の位置が絶対零度における欠陥の位置と合致する。これは欠陥のエネルギー準位が温度によって変化することから生じる現象で，伝導電子濃度の温度依存性の傾斜から求めた値は絶対零度の時の欠陥準位の位置であり，図 1.12 において，フェルミ準位を絶対零度に外挿するとほぼ $E_c-0.16\ eV$ となる。

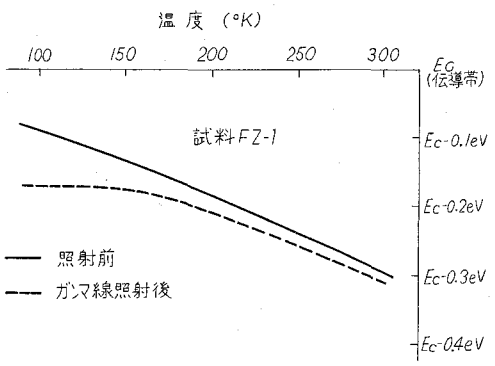


図1.12　ガンマ線照射前後のフェルミ準位の温度依存性 100 °K 近傍でフェルミ準位は $E_c-0.17\ eV$ のエネルギー位置に釘付けされている。

図 1.13 は $E_c-0.16\ eV$ のアクセプター準位の導入曲線をフロート・ゾーン・シリコンとプルド・シリコンについて示す。既述のように，前者は酸素の含有量が少なく，後者は多い。酸素の含有量の相違によって，このように大きな欠陥導入率の差異を示すので，明らかにこの種の欠陥に酸素原子が関係していると言える。又，ドナー不純物の濃度はこの種の欠陥の導入に影響を及ぼさないことはこの考えを支持している。準位の深さが電子線照射と同じこと，電子線とガンマ線のエネルギーがほぼ同じであることおよびこの欠陥が酸素と関係していることなどから Watkins のいわゆる A中心と同一の欠陥中心であると考えられることは妥当である。A中心の導入率を他の研究者のデータと比較すると表 1.1 のようになる。

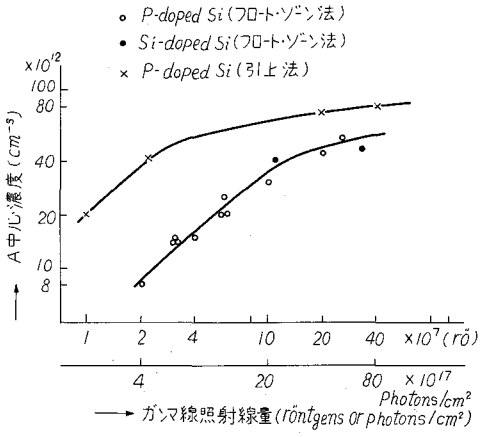


図1.13　ガンマ線照射によるA中心の導入曲線

第 2 章の実験に使用したシリコン試料表を表 1.2 に示す。

表1.1　A中心の導入率の比較

実験者	ドナー濃度 cm^{-3}	シリコン製造法	総線量 photons/cm^2	導入割合 $photons^{-1}\cdot cm^{-1}$	線源
Sonder &	2×10^{15}	Pulled	1.7×10^{18}	1.15×10^{-3}	C_0^{60} ガンマ線
Templeton	7.4×10^{13}	F.Z.	1.5×10^{17}	0.6×10^{-3}	〃
Wertheim	4.6×10^{14}	F.Z.	9.5×10^{14}	0.07	電子線
Saito	1.5×10^{15}	F.Z.	1.8×10^{17}	0.85×10^{-3}	C_0^{60} ガンマ線
	7.6×10^{13}	Pulled	4.5×10^{16}	1.5×10^{-3}	〃
Tanaka	$10^{13}\sim10^{14}$	F.Z.	$<4\times10^{16}$	0.2×10^{-3}	〃
		Pulled	$<2\times10^{16}$	1.0×10^{-3}	〃

表1.2　ガンマ線照射に用いられたN型シリコン

試料名	抵抗 Ω-cm	ドープ	線源強さ キュリー	総線率 rö/h $\times10^4$	総線量 rö $\times10^7$	A中心濃度 cm^{-3} $\times10^{12}$	深い準位濃度 cm^{-3} $\times10^{12}$	シリコン製造法
T−1	250	P	100	30	2	8	1	F.Z
T−2′	250	P	1000	7.6	4	15	2	F.Z
T−2″	250	P	1000	7.6	3	14	1.5	F.Z
HT−1	250	P	1000	7.6	5.6	20	2.5	F.Z
HT−2	250	P	1000	10	3.1	15	1.5	F.Z
HT−2′	250	P	1000	10	5.7	20	2.5	F.Z
HT−2″	250	P	1000	10	3.1	14	1.6	F.Z
HT−3	250	P	16000	240	10	30	5	F.Z
FZ−1	50	P	16000	240	20	44	50	F.Z
SbM−1	100	Sb	1000	10	11	40	10	F.Z
SbM−2	100	Sb	1000	10	33	46	25	F.Z
PU−1	60	P	16000	240	20	75	10	Pulled
PU−2	70	P	16000	240	40	80	18	Pulled
PMNi−1*	60	P	1000	10	26	45	47	F.Z
PMNi−2*	60	P	1000	12	58	25	80	F.Z
PH−1	900	P					10**	F.Z

*　ニッケルを拡散させた試料　　1×10^{13} cm^{-3}（ニッケル濃度）

**　ニッケル・アクセプタ濃度

PU−1 & PU−2：　5×10^{17} cm^{-3}（酸素濃度）

F.Z.：フロート・ゾーン法　　Pulled：引上法

2.4.2　A中心の焼鈍効果

A中心は，ガンマ線照射量が比較的小さい場合には，図 1.14 に示すように単調に減少する。同時に記載されているのは再結合中心の焼鈍曲線で，負の焼鈍特性を示している。A中心の解離と対応してそのピークが現われているので，A中心の解離で生成される vacancy に関連した深い準位と考えられる。これは小数担体寿命から求められるもので，Shockley と Reed の解析方法に従った。その場合，測定温度において，ガンマ線照射前後で$\langle \sigma v \rangle f$（$\sigma$：キャリヤの衝突断面積，$v$：キャリヤの熱速度，$f$：フェルミ分布）が不変であることが必要である。ガンマ線照射量が大きくなって，照射前後でフェルミ準位が変化すると適用範囲外となる。再結合中心はもちろんフェルミ準位以下であるので，深い欠陥準位と関連しているはずである。ここで問題になるのは，vacancy が常温以上で存在するかどうかである。Watkinsは低温で電子線を照射した場合，単一の vacancy の移動の活性化エネルギーは 0.33 eV であるので常温では存在しないとしているが，別の形で vacancy が残っているらしい事は図1.14の解析から明らかとなった。

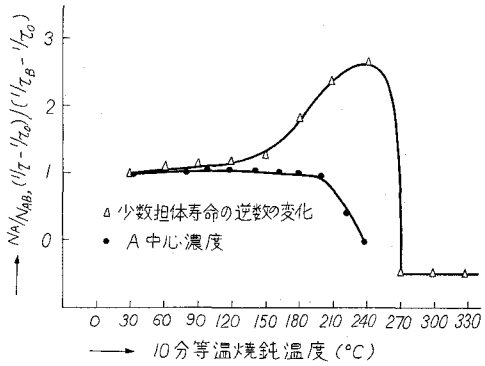


図1.14　A中心濃度および再結合中心の等温焼鈍過程
N_A　：各焼鈍温度におけるA中心濃度
N_{AB}：ガンマ線照射直後のA中心濃度
τ_0　：照射前の担体寿命
τ　：各焼鈍温度における担体寿命
τ_B　：照射直後の担体寿命

A中心は酸素を含むシリコンにガンマ線を照射するとき生成された vacancy と酸素のある種の結合状態であるが，常温以上の焼鈍によって，その数が増加することがみつけられた。図 1.15 に示すように，試料によってかなり複雑な焼鈍過程を示すが，照射量によってピーク値が大きくなっているのが分る。これは，照射によって何らかの形で存在している vacancy と酸素との結合の過程と考えられる。vacancy の存在の仕方は，単一の vacancy，divacancy，不純物との複合中心等の形であるが，単一の vacancy 以外はその欠陥中心の解離がまず起らなければならない。

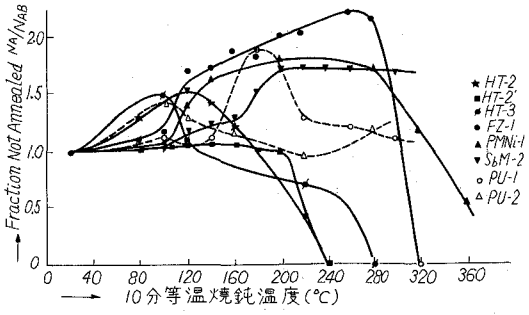


図1.15　A中心の等温焼鈍曲線
N_A　：各焼鈍温度におけるA中心濃度
N_{AB}：ガンマ線照射直後のA中心濃度

図 1.15 において，実線はフロート・ゾーン・シリコン，点線はプルド・シリコンに対する焼鈍曲線であり，フロート・ゾーン・シリコンでは高線量照射を行なっても焼鈍により消滅してしまうが，プルド・シリコンでは温度を上げても消滅しない。これは vacancy が sink としての転位に消える確率より，酸素原子に捕えられる確率が大きいことを示している。すなわち，熱処理で解離した vacancy は sink と酸素に分配されるが，常温まで冷却すると，酸素近傍の vacancy は再び捕えられてA中心を作る。このことは§ 2.4.4 で数式的に取扱う。

また，110°K の易動度の回復過程を調べると，例えば図 1.16 に示すように，フロート・ゾーン・シリコンではA中心（厳密には他の複合中心例えばE中心を含む）の消失と同時に照射前の値に回復する。一方，プルド・シリコンではA中心が消失してしまわないために，110°K での易動度の回復はみられず，高温度で焼鈍すると，A中心が形成されるため，易動度がさらに小さくなる。E中心その他の複合中心は 320℃で完全に消失している。参考のために，易動度の照射効果及び焼鈍効果を 図1.17 ，図1.18 に示す。この易動度については，荷電散乱中心の変化というよりはむしろ試料中のドナーや欠陥の濃度の小さいけれどさけられない場所的勾配によるものであろうという意見[19] もあるが，焼鈍過程やフェルミ準位のことを考慮に入れると，荷電散乱中心が易動度を主に変えていると思われる。このことはP型シリコンでの散乱中心を総括して次章で並べる。

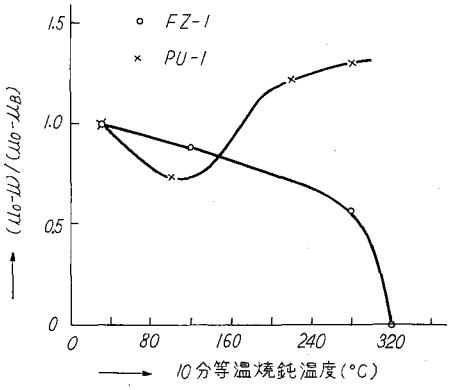


図1.16　110°KにおけるHall 易動度の回復過程
μ_0 ：照射前の易動度
μ_B ：照射後の易動度
μ ：各焼鈍温度における易動度

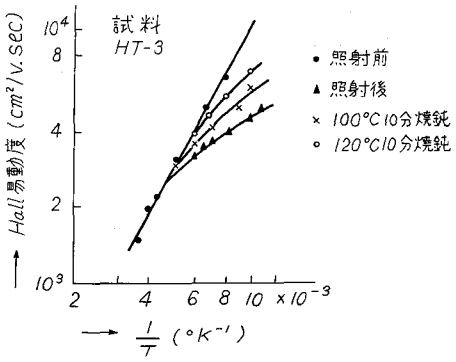


図1.17　易動度の照射および焼鈍効果

2.4.3　A中心の焼鈍温度に対するガンマ線々量効果

図 1.15 からも分るように，ガンマ

線照射線量を増加するとある臨界線量を越えると，焼鈍処理によりほとんど消滅する温度（焼鈍消滅温度）が，図1.19に示すように，増大する傾向にある。この現象をA中心の総線量効果と名付ける。この効果に対する明確な説明はないが，次のような説明が可能である。

(1) A中心とフレンケル対の間の何らかの相互作用がある。

(2) divacancy－oxygen complex をつくっている。

(3) 2種のA中心の存在状態がある。

(イ)転位付近のA中心

(ロ)転位から遠くのA中心

(イ)は(ロ)に比べて焼鈍消滅のための活性化エネルギーが小さく，形成エネルギーも小さいので，照射量の小さい場合には(イ)が形成されやすく，焼鈍消滅しやすい。一方，照射量の増大と共に焼鈍消滅温度が上昇する。

(4) A中心の存在状態は1種類であるが，vacancy の存在状態が2種ある。

(イ) γN_V 個の vacancy は転位に消える。

(ロ) $(1-\gamma)N_V$ 個の vacancy は酸素に捕えられてA中心を熱的に形成する。

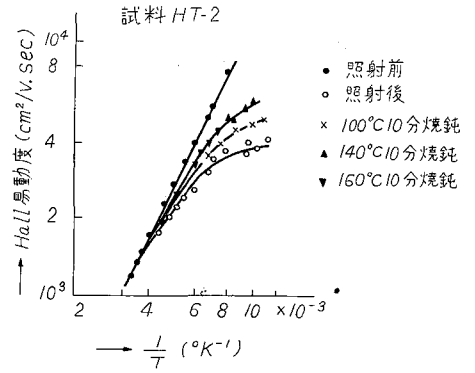


図1.18　易動度の照射および焼鈍効果

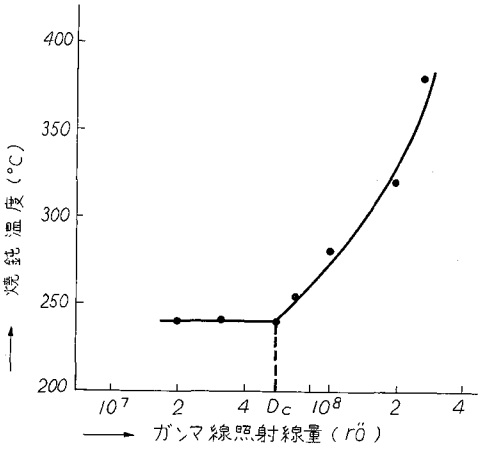


図1.19　A中心の焼鈍温度に対するガンマ線々量効果

A中心や vacancy は本実験においては，せいぜい 10^{14} cm^{-3} 程度であり，これらの間の相互作用は，酸素との相互作用に比べて無視出来る。従って(1)(2)は考慮外におく。又，A中心は酸素に vacancy が捕えられた形をしているので，活性化エネルギー（解離と移動）の異なるA中心を考えるのは自然ではない。そこで，転位ちかくにおいては結晶歪によって vacancy の生成エネルギーが小さくなり得ると考えて，転位周辺の局在化した vacancy のモデルを提案する。

2.4.4　A中心の負の焼鈍過程及び総線量効果に対する一考察

以上のように考えると次の方程式が成立する。

$$\frac{dN_A}{dt} = -N_A \nu_A e^{-\frac{E_A}{kT}} + \frac{a^2}{\Lambda_0^2} \nu_V (1-r) N_V e^{-\frac{E_V}{kT}} \tag{19}$$

$$\frac{dN_V}{dN} = -\left(\frac{r}{\Lambda_d^2} + \frac{1-r}{\Lambda_0^2}\right) a^2 N_V e^{-\frac{E_V}{kT}} + \nu_A N_A e^{-\frac{E_A}{kT}} \tag{20}$$

(19)式右辺第1項はA中心が解離して消滅する項，第2項は（1－r）N_V個の vacancy がA中心になる可能性を示している。(20)式右辺第1項は sink としての転位と酸素に移動していく vacancy を表わしている。酸素に移動したものはA中心を形成することは(19)式に示す通りであり，vacancy が転位と酸素にr：（1－r）に分配されることを示している。(20)式右辺第2項はA中心の解離で生成する vacancyを示している。ここでは vacancy の源としてA中心のみを考え，熱的にフレンケル対が生成することはないと仮定している。

但し，N_A　：A中心濃度

N_V　：vacancy 濃度

Λ_d　：平均転位線間距離の 1／2

Λ_0　：平均酸素間距離の 1／2

a　：隣接した2つの安定な vacancy の位置の間の距離

ν_A　：A中心の attempt frequency

ν_V　：vacancy の attempt frequency

E_A　：A中心の解離の活性化エネルギー

E_V　：vacancy の移動の活性化エネルギー

$$\nu_A e^{-\frac{E_A}{kT}} = \mathrm{A},\quad \frac{a^2}{\Lambda_0^2} \nu_V e^{-\frac{E_A}{kT}} = \mathrm{B},\quad \frac{a^2}{\Lambda_d^2} \nu_V e^{-\frac{E_V}{kT}} = \mathrm{C}$$

と置いて計算を行なう。AおよびCの値を計算すると表1.3のようになる。

表1.3 焼鈍過程のパラメータの値

E_A	T	A	
1.4 eV	500 °K	1.6	Watkins
	600 °K	320	
1.8 eV	500 °K	1.26×10^{-4}	Tanaka &
	600 °K	1.60×10^{-1}	Inuishi
E_V	T	C	
0.33 eV	500 °K	9.8	Watkins
	600 °K	3.32×10	
0.75 eV	500 °K	5.64×10^{-4}	Matuura &
	600 °K	1.20×10^{-2}	Inuishi

$\nu_A=\nu_V=2\times10^{14}\ \mathrm{sec}^{-1}$, $\Lambda_d^2=10^{-5}$

$a^2=10^{-15}\ \mathrm{cm}^2$ とした。

$(A+(1-r)+rC)^2\gg 4rAC$ の場合には比較的簡単になる。初期条件 $t=0$ において，$N_A=N_{Ao}$, $N_V=N_{Vo}$ とすると

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=\frac{(1-r)B}{A+(1-r)B}\left(1+\frac{N_{Vo}}{N_{Ao}}\right)exp\left(-\frac{rAC}{A+(1-r)B}t\right)$$

$$+\frac{1}{A+(1-r)B}\left(A-(1-r)B\frac{N_{Vo}}{N_{Ao}}\right)exp\left\{-(A+(1-r)B)t\right\} \tag{21}$$

Case 1 $A\gg(1-r)B$ のとき

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=exp(-At)+g(1-r)\left\{exp(-rCt)-exp(-At)\right\} \tag{22}$$

但し $g=\dfrac{\Lambda_d^2}{\Lambda_o^2}\cdot\dfrac{a^2}{\Lambda_d^2}\cdot\dfrac{\nu_V}{\nu_A}\cdot\left(1+\dfrac{N_{Vo}}{N_{Ao}}\right)e^{\frac{E_A-E_V}{kT}}$

Case 2 $A\ll(1-r)B$

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=exp\left(-\frac{rAC}{(1-r)B}t\right)+\frac{N_{Vo}}{N_{Ao}}\left\{exp\ -(1-r)Bt\right.$$

$$\left.-\ exp\left(-\frac{rAC}{(1-r)B}t\right)\right\} \tag{23}$$

Case 2 の場合には主たる焼鈍消滅過程が r に大きく存在している。このことは実験事実を説明していない。又，$A\ll(1-r)B$ なる条件は，A中心の解離よりも，A中心の生成が強いことを表

わしているので不都合である。従って，近似としては Case 1 を選ぶのが妥当である。

g の値は A_o が不明のため決定出来ない。g の値が温度のせまい範囲で一定であるとすると，$\gamma \ll 1$ の場合，すなわちガンマ線照射量が大きい場合の実験値に合せて決めることが出来，$g=2$ となる。g は試料と温度が決まれば本来的に決定出来るものである。一方，γ はガンマ線照射量によって決まり，その減少函数である。

$\gamma=1$ とすれば，A中心は酸素と vacancy に分解して，そのとき生成する vacancy は全て転位に消えるので簡単な一次反応となる。γ を変えて焼鈍曲線を求めると，図 1.20 のようになる。比較的低線量照射の場合に 220℃ で焼鈍したときの実験点を同時に（プロット）した。以下に計算結果を示す。

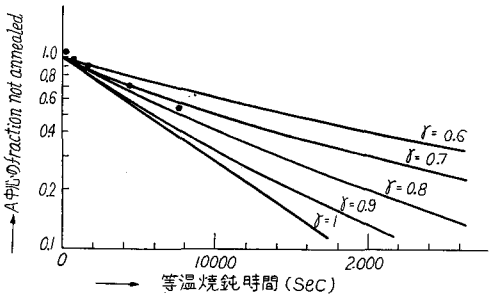


図1.20　A中心焼鈍の理論曲線及び実験点（低線量の場合）
• 3×10^7 rö 照射試料（フロート・ゾーン法シリコン）を 220℃ で等温焼鈍を行なった点

T＝500°K において A＝1.26×10^{-4}，C＝5.64×10^{-4} となるので，種々の γ に対して，解を求めると以下のようになる。

$\gamma=1$ の場合

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=exp\left(-\frac{t}{8000}\right)$$

$\gamma=0.9$ の場合

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=0.8\ exp\left(-\frac{t}{8000}\right)+0.2\ exp\left(-\frac{t}{2000}\right)$$

$\gamma=0.8$ の場合

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=0.6\ exp\left(-\frac{t}{8000}\right)+0.4\ exp\left(-\frac{t}{2250}\right)$$

$\gamma=0.7$ の場合

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=0.4\ exp\left(-\frac{t}{8000}\right)+0.6\ exp\left(-\frac{t}{2670}\right)$$

$\gamma=0.6$ の場合

$$\frac{N_A}{N_{Ao}}=0.2\ exp\left(-\frac{t}{8000}\right)+0.8\ exp\left(-\frac{t}{3000}\right)$$

r は照射量の函数で照射量の増大と共に減少するパラメータ（$0 \leqq r \leqq 1$）であることをのべたが，図 1.21 で分るように r が小さいとA中心が大きな負の焼鈍特性を示し，焼鈍消滅する時間が増大するため，みかけ上，焼鈍消滅の活性エネルギーが増大する結果となる。照射量の小さい時には，vacancy は転位の周辺のみに生成されるため，A中心も転位付近に局在している。照射量が増大すると，vacancy 或いはA中心が試料中に均一に分布して来る。均一になった極限の状態の r の値は，転位と酸素の vacancy 捕獲確率であるから，

$$r \sim \frac{(10^5)^{3/2}}{10^{16}} \sim 10^{-8}$$

酸素の多いときは

$$r \sim \frac{10^8}{10^{18}} = 10^{-10}$$

となる。実際には vacancy に対するそれぞれの捕獲断面積の比を乗じる必要がある。フロート・ゾーン・シリコンでは，10 分等温焼鈍過程で図 1.19 とCの値から r の値を計算すると表 1.4 のようになる。

表 1.4　A中心焼鈍に関する各種パラメータ値

Total Dose	Photons/cm^{-2}	T (°K)	r	1/A	1/C
1×10^8	2×10^{17}	550	0.048	1.56×10^2	29
2×10^8	4×10^{17}	600	0.033	6.25×10^0	2
3×10^8	6×10^{17}	650	0.014	3.88×10^1	8.3
4×10^8	8×10^{17}	700	0.0038	3.89×10^2	2.2

$r \ll 1$ として(22)式を近似すると種々の r の値に対し 2 以下のようになる。この近似で前述の $g = 2$ を選んだ。

$r = 3.8 \times 10^{-3}$（ガンマ線照射線量 4×10^8 rö）のシリコンを 550 °Kで焼鈍すると，

$$\frac{N_A}{N_{A_0}} = -\,exp\left(-\frac{t}{156}\right) + 2\,exp\left(-\frac{t}{7600}\right)$$

$r = 1.4 \times 10^{-2}$（照射量 3×10^8 rö）のとき

$$\frac{N_A}{N_{A_0}} = -\,exp\left(-\frac{t}{156}\right) + 2\,exp\left(-\frac{t}{2070}\right)$$

$r = 3.3 \times 10^{-2}$（照射量 2×10^8 rö）のとき

$$\frac{N_A}{N_{A_0}} = -\,exp\left(-\frac{-t}{156}\right) + 2\,exp\left(-\frac{t}{852}\right)$$

$r = 4.8 \times 10^{-2}$（照射量 1×10^8 rö）

$$\frac{N_A}{N_{Ao}} = -\exp\left(-\frac{t}{156}\right) + 2\exp\left(-\frac{t}{604}\right)$$

これをグラフにかくと図1.21となる。照射量 2×10^8 rö の場合，280℃で等温焼鈍を行なった場合を同時にプロットした。以上の考察で分るように，低線量照射では，vacancy あるいはA中心が転位の周辺にかなり強く局在していると考えられる。

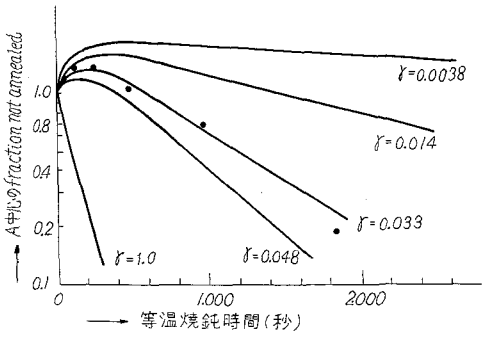


図1.21　A中心焼鈍の理論曲線及び実験点（高線量照射の場合）
• 2×10^8 rö 照射試料（フロート・ゾーン法シリコン）を280℃で等温焼鈍を行なった点

Case 3　$r=0$ の場合

この場合には vacancy が消える sink が存在しないとみなされるので，A中心は｛B／(A+B)｝N_{Ao} だけ常に存在することになる。

又，この方程式には，熱的に vacancy が生ずることはないとしているが，もしそのような事があれば，フィード・バック機構がさらに強くなって，温度を上げるとさらにA中心が生成されるという事も起りうる。これは酸素濃度との競合であるため，酸素濃度が大きい場合に可能性がある。以上のことはプルド・シリコンにおいて，同じ線量を照射したフロート・ゾーン・シリコンのA中心が焼鈍消滅しない実験事実を定性的に説明している。

2.5　深い欠陥準位

2.5.1　深い準位の導入率

図1.8～1.11において，ガンマ線照射によって，常温における伝導電子濃度が減少するのはフェルミ準位以下に存在するアクセプタ型欠陥準位によるものであることは容易に分る。常温におけるフェルミ準位は，この程度のガンマ線照射量では図1.12からも分るように $E_c-0.32\ eV$ 程度である。少なくともそれより kT 以下に深いアクセプタ準位が存在すると言える。そ

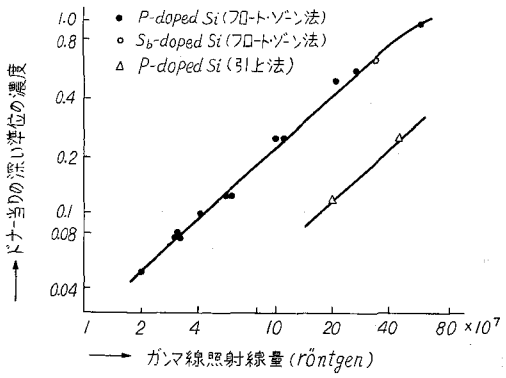


図1.22　深い準位の導入曲線
ドナー濃度で除した深い準位数は両対数グラフで直線性を示している。

の欠陥準位の導入量をドナー濃度で除した値とガンマ線照射線量との関係を図1.22に示す。深い準位の導入率はドナー不純物濃度に比例している。電子線照射では P−doped Si において，不純物ドナーである燐と vacancy の複合中心が生成されることが ESR の実験から報告されている[15]。ガンマ線照射のエネルギーが電子線のエネルギーに近いことと，導入された欠陥中心がドナー濃度に比例していることから，本実験における深い準位の大部はいわゆる，E中心（燐と vacancy の複合中心）と考えることは妥当である。図 1.22 では，Sb−doped Si に対してもプロットしてあるが，同一曲線上によくのっている。Sb−doped Si ではE中心と同様にアンチモンと vacancy の複合中心が生成されると考えられる。

さて，E中心の導入率を他の研究者のデータと比較すると表1.5のようになり，プルド・シリコンにおいて，全く一致している。フロート・ゾーン・シリコンではプルド・シリコンに比べて，E中心の導入率は一桁大きい。又，深い準位が関係していると思われる小数担体の再結合中心の導入率も同様の傾向を示している。それを図 1.23 に示す。

表1.5　E中心の導入率

	Sonder & Templeton	Saito	Tanaka
Pulled	$2.7\times10^{-18}\ N_D$	$2.0\times10^{-18}\ N_D$	$2.75\times10^{-18}\ N_D$
F.Z.	……	……	$1.05\times10^{-17}\ N_D$

ところがA中心の導入率はフロート・ゾーン・シリコンよりプルド・シリコンの法が大きい。このことは，放射線照射で生成する vacancy の分配が酸素とドナー不純物の含有比に関係して決ると考えられる。すなわち，酸素が多ければ，酸素がほとんどの vacancy と結合して，A中心を主に生成し，酸素が少ないと vacancy は不純物の方に捕えられてE中心を形成する。P型シリコンのJ中心にも同様の結果を得た。これは後章で詳述する。vacancy の分配図を図1.24に示す。

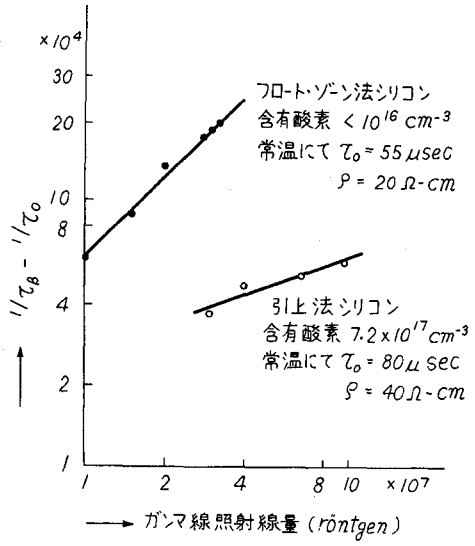


図1.23　少数担体再結合中心の導入曲線
τ_0 ：照射前の担体寿命
τ_B ：照射後の担体寿命

最近、Sonder と Templeton[19] はフロート・ゾーン・シリコンとプルド・シリコンE中心に対して同じ結果を得ているが，A中心は酸素含有量にはあまり依存しないというデータを得て，酸素が vacancy を捕える現象ならば，E中心における導入曲線を逆にしたものがA中心の導入曲線に出てこなければならないはずであると述べているが，これは転位濃度にも関連していると考えられる。このことについては第3章で述べる。

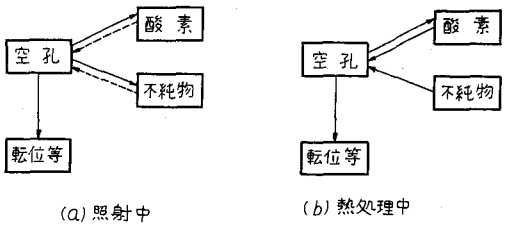


図1.24　空孔の分配図

2.5.2　E中心の焼鈍過程

図 1.25 はフロート・ゾーン・シリコンおよびプルド・シリコン中の深い準位の 10 分間等温焼鈍曲線である。フロート・ゾーン・シリコンでは少くとも2つの焼鈍段階を示している。1つは，150℃付近，もう1つは320℃付近である。Saito[18] 及び Watkins[33] は150℃の消滅過程は 0.97 eV の解離の活性化エネルギーをもつE中心だと報告している。一方，Sb−doped Si においても，少し温度は異るけれども，内じような温度で第1段の焼鈍過程を示している。プルド・シリコンでは図 1.25 の点線で示すように，焼鈍消滅温度が，高温側にずれているが，これは転位に密接に関係していると考えられる。A中心の焼鈍過程の解析で，A中心の代りにE中心，酸素の代りに不純物を考えれば，方程式はそのまま使用出来る。その結果，転位に敏感であると考えられる。従って，プルド・シリコン中でのE中心の解離温度の高温へのずれは転位密度によると推定される。

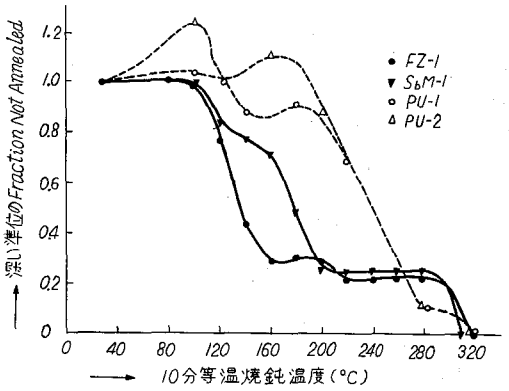


図1.25　ガンマ線照射で生じた深い準位の等温焼鈍曲線

第2の段階を示す欠陥の導入率はE中心の導入率よりもさらに小さい。Watkins は電子線照射でC中心なる divacancy が出来ると報告しているが，不純物とのカップリングの次の段階で divacancy を形成する可能性は大である。すなわち，酸素の量が他の不純物より多い場合には，常温照射では，A中心，impurity−vacancy complex，divacancy の順に導入率が小さくなると考

えられる。この欠陥中心として divacancy のほかに，焼鈍中にE中心の一部がそのエネルギー準位は変えずにより安定になった欠陥も考えられる。 divacancy 説をとると，その結合エネルギーが 1.5 eV であることから考えても，高温で焼鈍消滅することには矛盾はない。転位の周辺に局在化した vacancy のモデルが正しければ転位濃度を上げると，divacancy の導入率は増大するはずである。又，Sonder と Templeton は次のような実験をやろうとしている。燐と vacancy の複合中心と焼鈍で残る欠陥とは準位が等しく，$E_c-0.47\ eV$である。一方，アンチモンと vacancy の複合中心のエネルギー位置は $E_c-0.43\ eV$ である。もし残りの欠陥中心が divacancy ならば 150 ℃の焼鈍後に，$E_c-0.47\ eV$ の深さの準位が生じるはずである。

図 1.26 に示すように Hall 易動度は常温以上の焼鈍で回復し，A中心の生成が起っているにもかかわらず，深い準位の焼鈍曲線に似ている。全体として欠陥数が減少しているか，あるいはA中心はキャリヤ散乱に寄与しないことを示している。一方，プルド・シリコンでの Hall 易動度の回復過程はA中心の負の焼鈍特性に似ている。

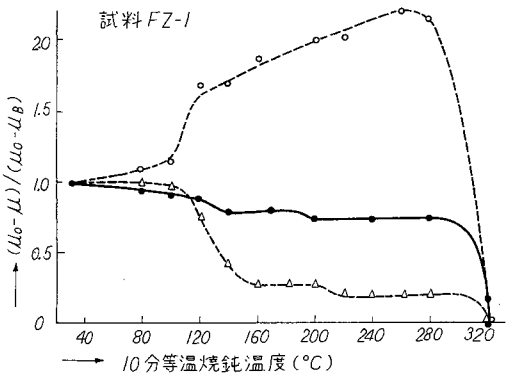


図1.26 110°Kにおける Hall 易動度の焼による回復過程

μ_0 ：ガンマ線照射前の Hall 易動度

μ_B ： 〃 後 〃

μ ：各焼鈍温度における Hall 易動度

• 易動度の変化

○ A中心の fraction not annealed

△ 深い準位の fraction not annealed

2.5.3 格子間不純物のシリコン単結晶への影響

インゴットから切り出して，トランジスタ等に製作する工程中，熱処理等を行なうと，P型からN型に変換したり，抵抗が数百倍にもなったりする現象があって，現場作業ではいみきらわれている。このような現象を thermal conversion といい工業的には解決をせまられている問題である。また，これは熱処理中に不純物が導入されるのであろうといわれているので，半導体中の金属原子の拡散の問題となり，格子欠陥の問題として興味がある。

ここでは，拡散常数の大きい金，銅およびニッケルのうち，ニッケルについての実験結果をのべる。ニッケルは§2.2で述べた方法で，シリコン中に拡散させると 図1.27 に示すように $E_c-0.34\ eV$ の深いアクセプタ準位を形成する。トランジスタ製作上，上記の貴金属は電極材料として

使われているため，熱処理は注意して行なう必要がある。

ニッケルを含んだシリコンに放射線を照射すると，もちろんA中心及びE中心が出来ることは表1.2（試料 PMN$_i$−1，PMN$_i$−2）からも分るが，放射線照射で形成された深い準位（主にはE中心）は図1.28に示すように150℃付近で大部分焼鈍消滅する。これはE中心の解離と考えられるが，さらに高い温度200℃付近から負の焼鈍現象がみられる。これはシリコンにニッケルを導入しなければみられない現象である。

ニッケルはシリコン中に入ると，置換型，割込型そして precipitation center の周囲に存在する型の3つの状態があり，電気的に活性なものすなわちトラップとして働くのは置換型だと言われている。ガンマ線照射前の熱処理は前述のように800℃ 30分，400℃ 1時間であるから，焼鈍実験の温度と時間（10分）に比べると，3つの分配の平衡が達しているはずである。ところが，ガンマ線を照射し熱処理を行なうとニッケルに関係した準位が形成されるということは，照射あるいはE中心やA中心の熱解離によって生じた vacancy と対をつくって，置換型に変換していくためと考えることが出来る。最近，Vavilov がリチウムについて同様のことを見い出している。[37]

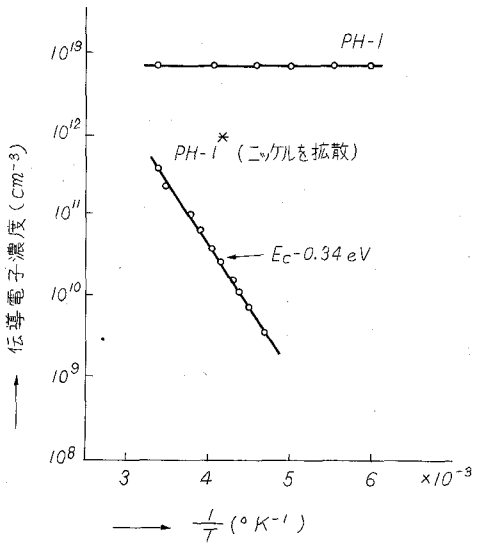


図1.27　P−doped Si にニッケルを拡散させた場合の効果

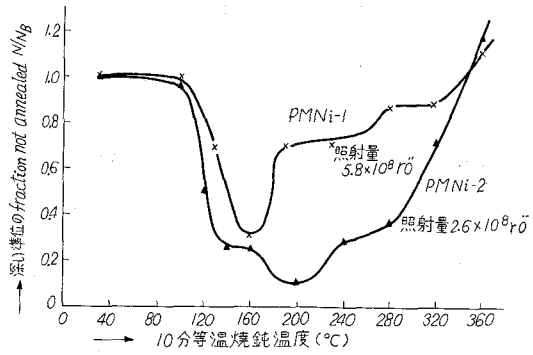


図1.28　ニッケルを含んだシリコンの深い準位の等温焼鈍曲線

N_B　：照射で導入された深い準位数

N　：各焼鈍温度における深い準位数

2.6 結　　言

シリコンに C_o^{60} からのガンマ線を照射すると，1.5 MeV のエネルギーの電子線を照射したときと同様に，A中心，E中心その他が形成される。それらは電子のアクセプタとして働くため，電子的にはN型シリコンで検出される。伝導電子の濃度は Hall 効果から決定した。その値を常温から液体窒素温度まで求め，その温度依存性から放射線で生成したアクセプタ型の欠陥の濃度とエネルギー準位とを決定した。ドナー濃度，欠陥中心濃度および欠陥中心のエネルギー準位がいかなる場合にも，適当な温度領域を決めれば求まることを解析的に示した。

A中心は酸素と vacancy の複合中心であるから，酸素含有量の多いプルド・シリコンの方が，酸素含有量の少いフロート・ゾーン・シリコンよりも，A中心の導入率が大きい。A中心はフロート・ゾーン・シリコンの場合に低線量（6×10^7 r̈ 以下）照射では，単純な1次反応でその解離の活性化エネルギーが1.8 eV であった。しかし，線量が増大すると，焼鈍時の熱処理中にA中心が増大するといういわゆる負の焼鈍現象を示し，線量と共にその程度が大きくなることが分った。そのため焼鈍消滅温度が，ある線量臨界値より，線量と共に増大するという，焼鈍消滅温度の総線量効果が現われる。これらの現象に対し，転位などの vacancy の sink の近傍に， vacancy が局在しているというモデルに基づいて， vacancy が酸素と転位に配分される微分方程式をたてると，その解が，負の焼鈍特性及び総線量効果を半定量的に説明出来ることが分った。プルド・シリコンでは酸素が多いために，焼鈍消滅し難いが，これは上の解から定性的に説明出来る。

E中心とA中心の導入率は酸素の影響に関しては全く逆で，プルド・シリコンではフロード・ゾーン・シリコンに比べE中心の導入率が非常に小さい。これはプルド・シリコン中には酸素を多く含むために， vacancy がA中心生成に多く使われるので，E中心の生成が抑制される現象と考えられる。深い準位は2段の焼鈍過程を示し，150℃で焼鈍消滅するのはE中心，320℃で消滅するのは di－vacancy である可能性が大きい。プルド・シリコンでは，E中心の消滅段階が高温側にずれるが，これは転位濃度の大小と関連しているらしい。

thermal conversion に関連して，ニッケルをシリコンに導入した場合，ガンマ線照射後熱処理すると，E中心が消失後，さらに高い温度においてニッケル・アクセプタが増大する。これは，放射線照射で生成する vacancy や E中心解離によって生じる vacancy と割込型ニッケルや precipitation center 周辺のニッケルとの相互作用によって置換型ニッケルが生成されるためである。

第1部

第3章　P型シリコンの放射線損傷（ガンマ線）

第3章　P型シリコンの放射線損傷
(ガンマ線)

3.1　緒　　言

本章では，シリコンの放射線損傷と焼鈍に対する含有転位の影響を調べた。転位の数を変えるために，§3.2で示すように加熱ベンドする方法をとった。N型シリコンではベンドによって形成されるdangling bond　のためP型に変換する可能性があるので，始めからP型のシリコンで行なった。実験方法および装置，準位の解析方法は全て第2章で行なったものと同一である。

常温照射によってP型シリコンに導入される欠陥中心は，Watkins　の低温照射で生じる欠陥のほかに，常温照射では dopant－vacancy complex と考えられる欠陥中心が導入されることが分った。その上，それは導入欠陥の大部分を占めている。

これらの放射線導入欠陥と転位の関係を論じた。

3.2　実験方法及び試料

実験方法は第2章と全く同じであるので，ここでは転位の導入の仕方についてのみ述べる。ベンドによる転位の導入は，通常それ自体に電流を通じて，加熱した部分に力を加えて曲げることが行なわれているが，本実験に使用したシリコンは比較的抵抗が大きいため，ベンドに必要な温度にまで加熱されるほど電流が流れなかった。そこで，図 1.29 に示すように，同じ不純物を含む低抵抗のシリコンをベースにして，それに試料を密着させる方法をとった。ベースのシリコンに電流を通じ，加熱した低抵抗シリコンからの熱伝導によって試料を加熱した。試料は 800℃程度に加熱され，ベンド作業は 30 秒程度で終了した。曲げ半径と転位濃度には

$$\rho = n/L_t = 1/R \cdot b \quad (24)$$

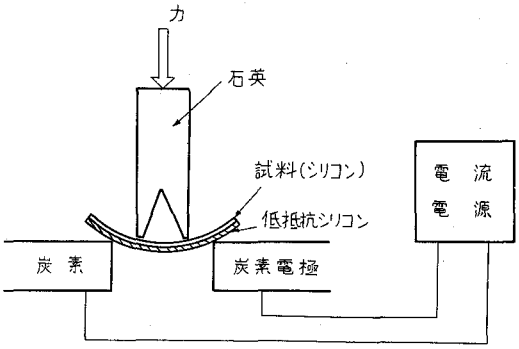


図1.29　シリコンのベンドの方法

表1.6　転位濃度の理論値

ベンド半径 cm	転位濃度 cm^{-2}
5	5.20×10^6
15	1.72×10^6

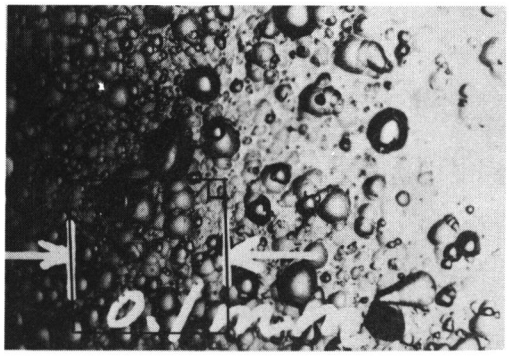


写真1.5　BMP 試料のエッチ・ピット
ベンドせず
〔111〕面

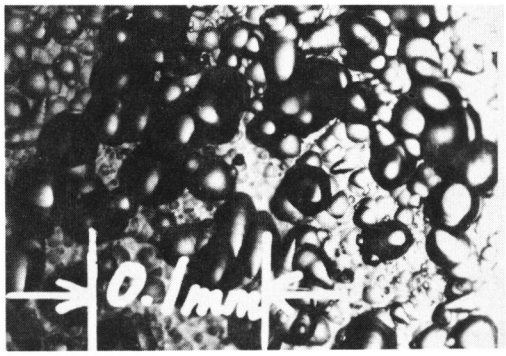


写真1.8　BM 試料のエッチ・ピット
ベンドせず
〔111〕面

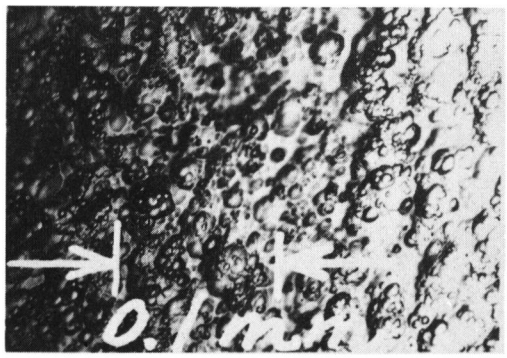


写真1.6　BBP 試料のエッチ・ピット
ベンド半径 15 cm
〔111〕面に垂直な面

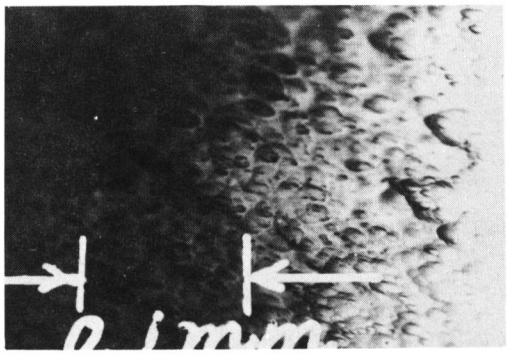


写真1.9　BBF 試料のエッチ・ピット
ベンド半径 15 cm
〔111〕面に垂直な面

写真1.7　BBP′ 試料のエッチ・ピット
ベンド半径 5 cm
〔111〕面に垂直な面

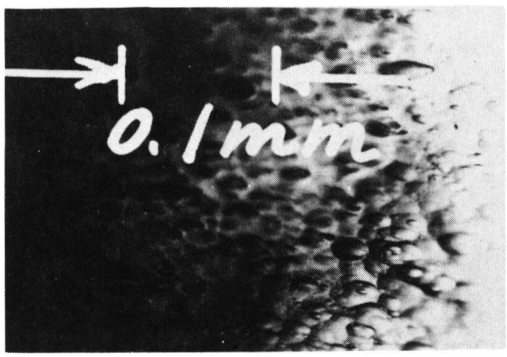


写真1.10　BBF′ 試料のエッチ・ピット
ベンド半径5 cm
〔111〕面に垂直な面

なる関係がある。[31]

但し，R：曲率，b：Burgers vector，ρ：転位濃度，シリコンでは b ≒ 3.85×10^{-8} cm

曲げ半径 5 cm と 15 cm に対し転位濃度の理論値は表 1.6 のようになる。

転位濃度は実際にはエッチ・ピットを算えることによって決定される。エッチ・ピットは次の方法で試料表面に浮び上らせることが出来る。

(1) CP−4 溶液 4 cc に 2 分間浸す。

(2) HF 5, HNO_3 5, CH_3COOH 7 ＋ I (0.02 g)

の液を(1)に加えて 3 分間浸す。

(3) HF 4, H_2O 4, HNO_3 2 ＋ $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.2 g)

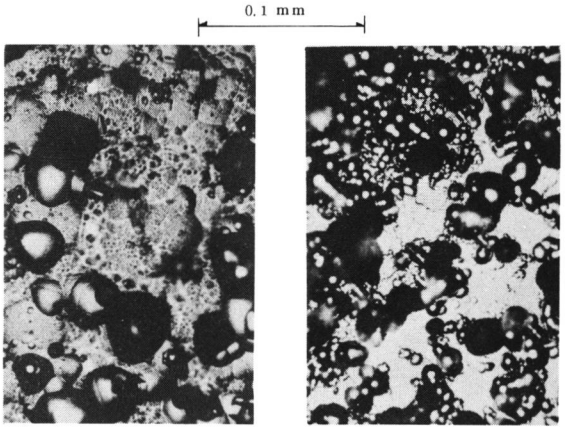
の液を(2)に加えて 1 ～ 2 分浸す。

このようにしてエッチ・ピットを表面に出したシリコンを光学顕微鏡を通した写真にしてピット数を算える。その例を写真 1.5，1.6，1.7，1.8，1.9，1.10 に示す。参考のためにN型シリコンについてのエッチ・ピットを写真 1.11 と 1.12 に示す。

使用した試料を表 1.7 に示す。

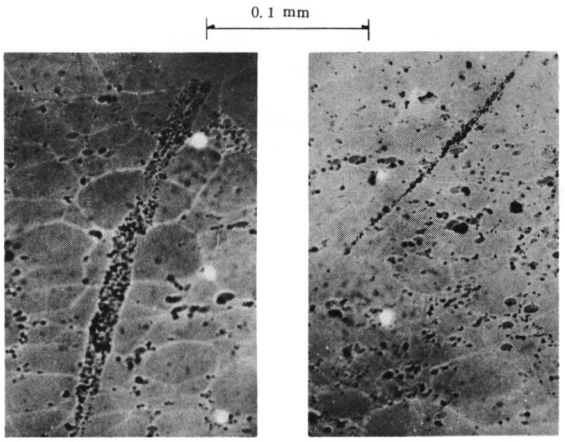
3.3 P型シリコンのガンマ線照射効果

P型シリコンに常温でガンマ線を照射すると，図 1.30，1.31，1.34，1.35 に示すように，正孔の濃度の温



(a) (b)

写真 1.11 フロート・ゾーン法N型シリコンのエッチ・ピット



(a) (b)

写真 1.12 プル法N型シリコンのエッチ・ピット

表 1.7 ガンマ線照射に用いられたP型シリコン

試料名	ドープ	ドープ濃度 cm^{-3}	製造法	備考
BM	B	6.2×10^{14}	F.Z.	
BMP	B	7.1×10^{14}	Pulled	
BH	B	2.6×10^{13}	F.Z.	
BVH	B	1.6×10^{13}	F.Z.	
BBF	B	5.0×10^{14}	F.Z.	ベンド半径 15cm
BBF′	B	5.0×10^{14}	F.Z.	〃 5cm
BBP	B	4.0×10^{14}	Pulled	〃 15cm
BBP	B	4.0×10^{14}	Pulled	〃 5cm

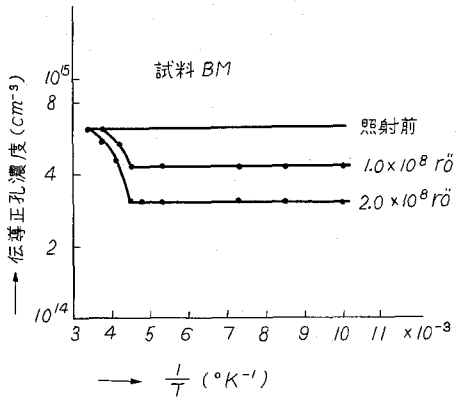


図1.30　フロート・ゾーン法P型シリコンのガンマ線照射効果

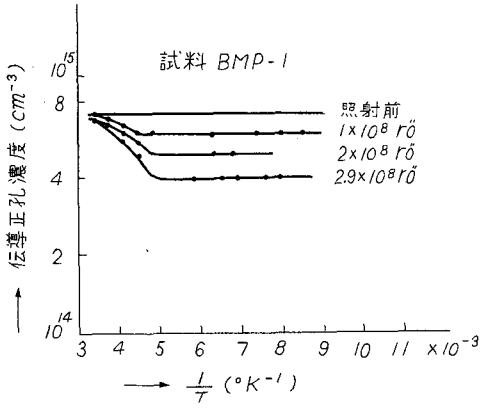


図1.31　引上法P型シリコンのガンマ線照射効果

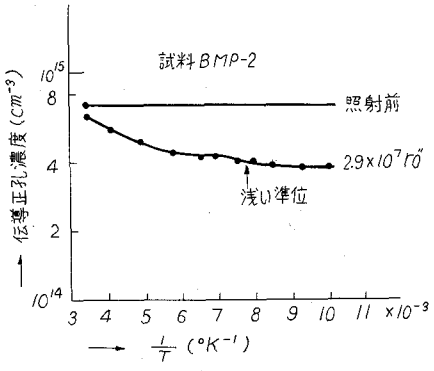


図1.34　引上法P型シリコンのガンマ線照射効果

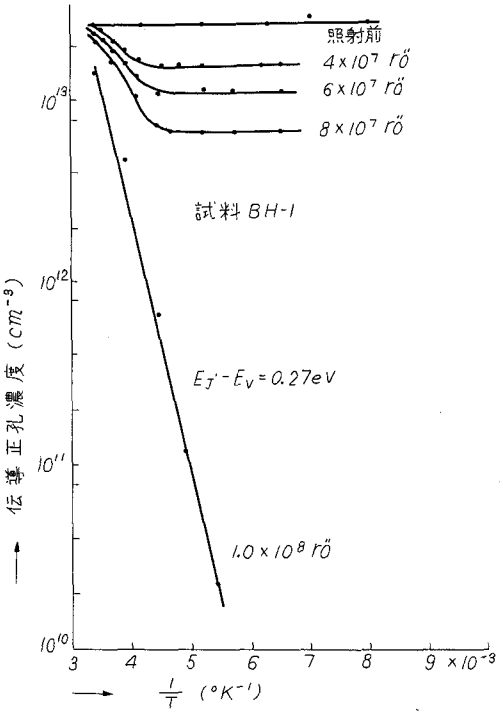


図1.32　高抵抗P型シリコンのガンマ線照射効果

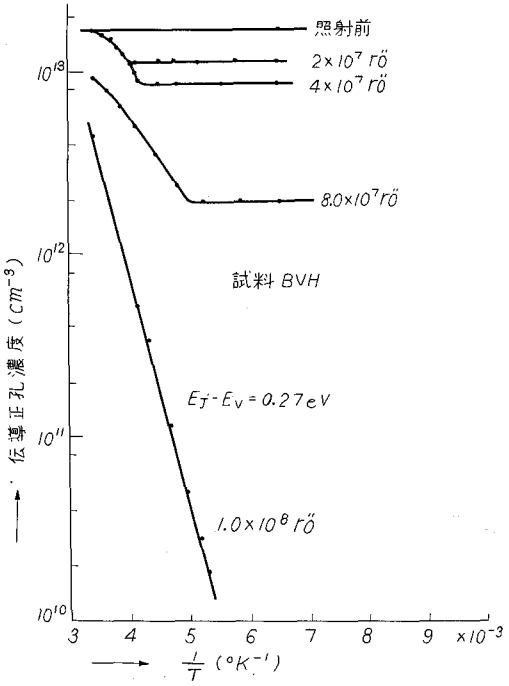


図1.33　高抵抗P型シリコンのガンマ線照射効果

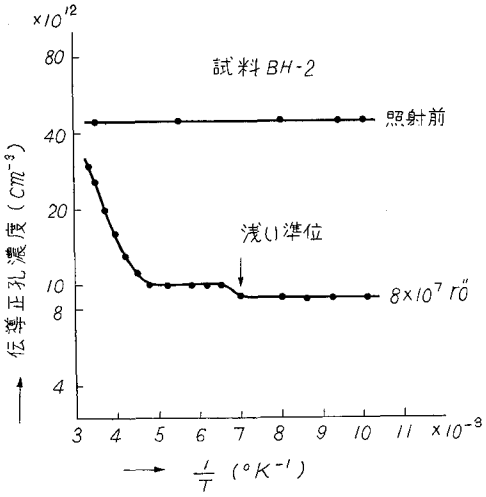


図1.35 フロート・ゾーン法P型シリコンのガンマ線照射効果

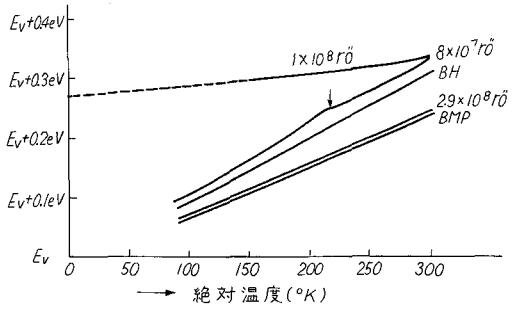


図1.36 P型シリコンのフェルミ準位の温度依存性

度依存性に変化をきたし，ドナー準位が導入されたことを示している。このドナー準位は図1.31，1.32 で分るように，$E_V+0.27\ eV$ である。また，図1.36 においては，フェルミ準位が釘づけされた場合に，絶対零度に外挿すると $\zeta=E_V+0.27\ eV$ となる。（付録1.4参照）

電子線照射によって，J中心が生じるとWatkins は報告しており，現在のモデルとして，di－vacancy だとしている。常温にてガンマ線をP型シリコンに照射した場合に形成される $E_V+0.27\ eV$ のエネルギーの欠陥中心の大部分を divacancy と考えるにはまだ疑問がある。その反論の顕著な根拠はE中心の場合と同様に，$E_V+0.27\ eV$ 準位の導入率がアクセプタ不純物濃度にほぼ比例していることである。

図 1.34 におけるように，低温で注意して実験を行なうと $E_V+0.1\ eV \sim E_V+0.14\ eV$ なるエネルギー準位にドナー準位が生じていることが分る。Fan らは中性子照射したシリコンに対して，赤外光吸収および光伝導の実験から $E_V+0.13\ eV$ の欠陥が生じることを述べているが，本論文ではこの欠陥中心に関してはこれ以上言及しない。

図 1.37 では，種々のP型シリコンについての $E_V+0.27\ eV$ の欠陥中心の導入曲線である。低抵抗試料すなわち dopant 濃度の大きい試料では，導入率が大きいことが分る。dopant 当りの $E_V+0.27\ eV$ 欠陥中心の導入曲線を描くと，図1.38 のようになる。又，それぞれの不純物アクセプタ濃度での導入率を求めると表1.8のようになる。

このように導入率が広範囲のアクセプタ濃度に依存していることから，この欠陥はE中心と同様に硼素と vacancy の 複合中心であることが暗示される。この場合，仮りに，この欠陥の中心をJ′中心と名付ける。

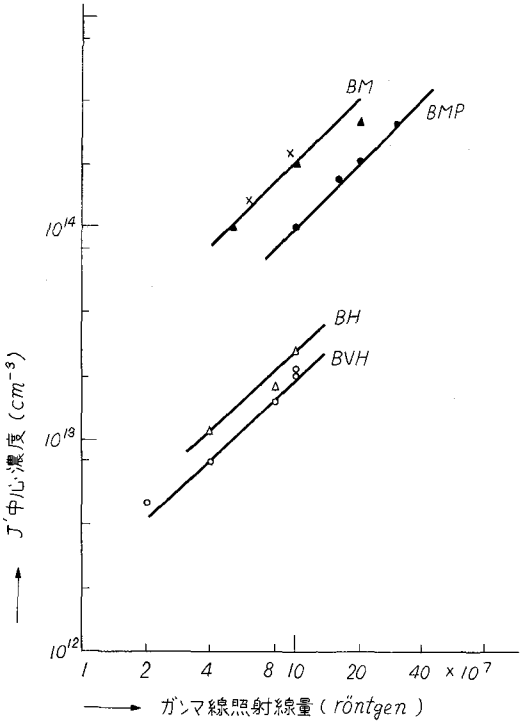


図1.37　P型シリコンのJ'中心の導入曲線

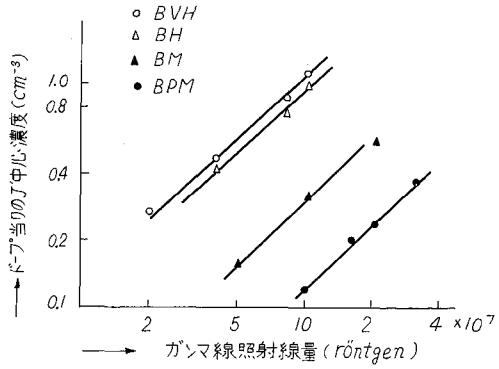


図1.38　ドープ当りのJ'中心の導入率

表1.8　P型試料の転位とJ'中心の導入率

試料名	転位濃度 cm^{-2}	ドープ当りの導入率 Photons^{-1} cm^2
BVH	2.1×10^4	5.8×10^{-17}
BH	1.4×10^4	5.0×10^{-17}
BM	6.3×10^3	1.6×10^{-17}
BMP	4.4×10^3	6.3×10^{-17}

この場合，高抵抗試料における dopant 当りの導入率が，低抵抗試料に比べて，3倍程度になることの説明が必要になる。

それには次の2つの事が考えられる。

(1) 転位密度が導入率に大きく寄与するとすれば表1.8に示すように，高抵抗の方がたまたま転位密度が大きいために，導入率が大きくなっている。

(2) dopant の量を，照射前の常温での正孔の数に選んでいるために，高抵抗試料がドナーで補償されている場合には， dopant 濃度の推定を誤るおそれがある。3倍の推定の誤りがあれば，試料 BM の導入曲線に合致する。

もし， dopant－vacancy pair がこの欠陥中心であるとすれば，導入曲線において， dopant 当りの J'中心は，2のオーダを越えないはずである。従って，高線量照射では，導入曲線は飽和を示すはずであるが，実際には 1×10^7 rö 線量照射でも，未だ飽和していない。§3.3で示すように，J'中心の導入率は転位濃度の 1／5 乗に比例するので，この場合の説明にはなり得ない。やはり，上述のようにドナーの補償による，アクセプタ濃度の誤算であろう。一般的に高抵抗試料は補償されていると

いわれていることからも妥当であろう。

3.4　J′中心の導入率に対する転位の影響

今まで述べて来た欠陥は全て vacancy を複合中心の一方の構成要素としている関係上，転位が密接に関係していることが，数多くのデータから推定されてきたが，種々の転位濃度の試料を手に入れることが困難なために，その影響をみる実験はなされなかった。そこで，§3.2で述べたように加熱ベンドすることによって，人工的に転位の導入を行ない，放射線照射による欠陥の導入やその焼鈍現象への影響を調べた。N型シリコンに故意に転位を導入するためにベンドすると，生じた dangling bond は深いアクセプタの働きをして抵抗が大きく変る。また，その dangling bond のためにN型シリコン中に場所的に局在化したP型シリコンが生じたりするために，キャリヤ散乱に影響を及ぼすことが考えられ，結局のところ，転位の導入によって，種々の複雑な要素がからんで来るために解析困難になるおそれがある。従って，この懸案の問題の解決をP型シリコンに求めた。

転位は特に導入しなくても，結晶そのものにももちろん含まれている。自然に転位が含まれている試料および曲げ半径 5 cm と 15 cm の試料を用いて，J′中心の導入率に対する影響を調べると，図1.39 となる。転位を導入した試料では，J′中心の導入率はフロート・ゾーン・シリコン，ブルド・シリコンによらず増加の傾向を示す。その導入率を表1.9に示す。転位濃度と dopant 当りの導入率の関係を求めると図1.40 のようになる。以上のようにJ′中心の導入率には転位がやはり重要な役割を果していることが分る。

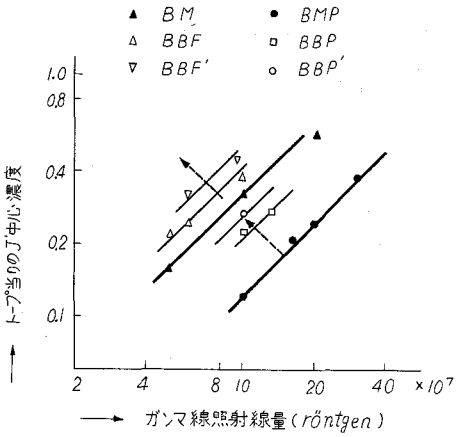


図1.39　J′中心の導入率に対する転位の影響（矢印の方向に転位濃度大）

一方，ブルド・シリコンでのJ′中心の導入率が示すように，ここにも酸素が多くの vacancy を捕える現象が関係していると考えられる。すなわち，転位近くに多く生成された vacancy は酸素と他の不純物の濃度の競合で分配されることは前章で述べた。

dopant 当りのJ′中心導入率をαとすれば，転位濃度との関係は下式で与えられる。

$$\alpha = k_0 \rho^{0.2} \tag{25}$$

但し，k_0 ：酸素含有量によって決まる常数

ρ：転位濃度

フロート・ゾーン・シリコン中のJ′中心では

$$\alpha_F = 1.10 \times 10^{-18} \ \rho^{0.2}$$

プルド・シリコン中のJ′中心では

$$\alpha_P = 3.24 \times 10^{-19} \ \rho^{0.2}$$

J′中心の放射線導入量 $N_{J'}$ は

$$N_{J'} = \alpha N_A N_P \qquad (26)$$

で表わされる。但し，N_A：不純物アクセプター（dopant）濃度，N_P：photon number

耐放射線性を向上させたい場合は，次の2つの条件を考慮すればよい。

(1) 転位密度を小さくする。

(2) 酸素を出来るだけ多く入れる。

(1)の方法は α が転位濃度の0.2乗に比例するので，効率は悪いけれども有効である。Wertheim[34] はゲルマニウムで担体寿命と転位濃度が反比例することをみつけ，転位濃度の少ない試料が“良い”半導体であると述べている。上のことはP型に限らず成立することは後で分る。(2)の方法はP型シリコンに有効なのは当然である。N型においても普通の抵抗値のシリコンでは $E_c-0.16\,eV$ の準位は常温で全て解離しているので，電気的には不活性（例えば常温で抵抗が照射前後で不変）で，また，常温では再結合中心としては働かないので常温の担体寿命がA中心の導入によって小さくなることはない。従って，酸素を多く入れたことによる損失はなく，深い準位（例えばE中心で抵抗変化にも，担体寿命変化にも敏感である。）の導入を抑制することが出来るので，耐放射線対策として有効である。太陽電池の耐放射線性の問題に関連して興味のある諸問題の1つである。

表1.9　各種試料の転位とJ′中心の導入率

試料名	転位濃度 cm^{-2}	ドープ当りの導入率 $photons^{-1}\ cm^2$
BMP	2.0×10^5	6.3×10^{-18}
BBP	4.4×10^6	1.1×10^{-17}
BBP′	5.2×10^6	1.3×10^{-17}
BM	6.3×10^5	1.6×10^{-17}
BBF	2.0×10^6	2.1×10^{-17}
BBF′	5.2×10^6	2.5×10^{-17}

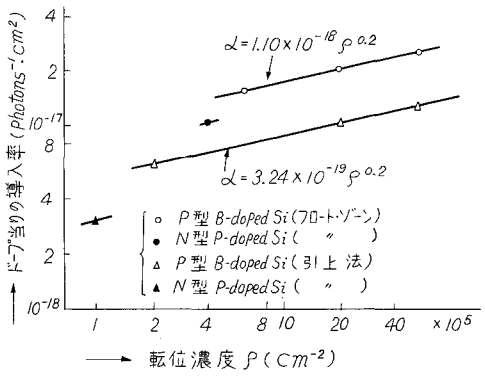


図1.40　J′中心の導入率に及ぼす転位の効果

参考までに，ベンドによって導入された dangling bonds による bulk properties の変化について少し述べる。図1.41 に示すようにベンドによってドナー準位が微量導入される。禁止帯中のその欠陥位置は $E_V+0.22\,eV$ であることはフェルミ準位の考察で分る。Inuishi と Matsuura[35] はベンドによって，$E_V+0.28\,eV$ のところにトラップ中心が生じることを報告しているが，これと合致するものと考えられる。図1.42 に示す正孔の Hall 易動度の温度依存性をみると，低温で一見不純物散

乱がきいているようにみえているが，これは試料中に均一に存在するキャリヤ散乱中心によって担体が散乱されるのではなく，ベンドによって生じた dangling bond が局在化しているために，そのような欠陥の分布勾配によって生じる局所電界によって正孔が散乱されると考えられる。その証拠に，易動度が低温で曲らなかったり，小さなベンドでも易動度が大きく変化したり，試料によって一定していない。

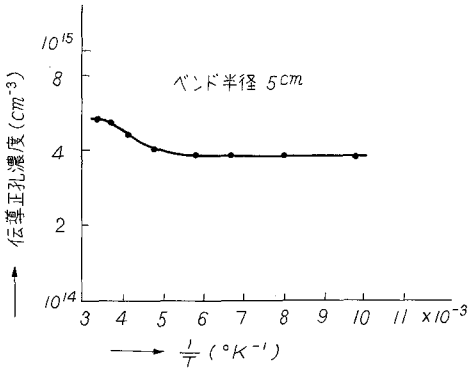


図1.41　ベンドによって導入された欠陥の効果

3.5　J′中心の焼鈍過程及び焼鈍に及ぼす転位の影響

P型シリコンに常温でガンマ線照射を行なうと $E_v + 0.27\ eV$ のエネルギー位置にドナー準位が生じることが分った。又，この中心は Watkins のモデルとは異なると考えられるので便宜上J′中心と名付けた。J′中心の導入率は転位濃度の 0.2 乗に比例し，その係数は酸素の含有量によって決まる。すなわち酸素含有量を増すと，その係数が小さくなるように変化する。従って，耐放射線性強化の方法として転位を少なくし酸素を多く導入すればよいことが分った。

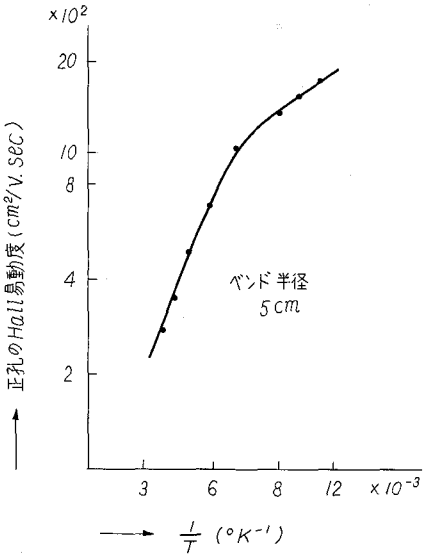


図1.42　易動度に対するベンドの影響

ガンマ線照射によって生成されたJ′中心の焼鈍過程をフロート・ゾーン・シリコンについて図1.43 に示す。実線は故意には転位を導入しない試料についての焼鈍曲線で 150 ℃位から 260℃～280℃ で第一段階の焼鈍が終る。残りの欠陥は 360℃に熱しても消滅しない。点線はベンドしたシリコン試料中のJ′中心の焼鈍過程を示している。転位導入前と同様の現象がみられるが，転位を導入したものは，焼鈍消滅温度が低温側にずれている。このことは vacancy あるいはJ′中心が転位周辺に局在化している証拠である。J′中心は，ある程度の焼鈍を示すが，E中心の焼鈍の場合に比べて，残りの割合が非常に大きい。

プルド・シリコンでは図1.44に示すように，負の焼鈍現象を示す。これはE中心の場合と同様な現象で，A中心からのvacancyの解離によるものと考えられる。

3.6 E中心とJ′中心の類似性への考察

——Boron-Vacancy Pair の生成——

N型シリコンで測定したE中心の導入曲線とP型シリコンで測定したJ′中心の導入曲線を同時に描くと，図1.45のようになる。フロート・ゾーン・シリコンとプルド・シリコンとの相対的関係は全く同じであり，酸素が多くのvacancyを捕える現象はどちらの場合にも存在することを暗示している。導入率を比較すると表1.10のようになる。J′中心の導入率に対する転位の影響の曲線と比較するために，E中心の導入率を転位の函数としてプロットしたのが，図1.46である。この図で分るように，E中心の方が導入率が小さいようであるがかなりよく似た値を示している。

Watkinsによると，$E_V + 0.27\ eV$ はdivacancyということになっているが，その考え方では導入率のdopant濃度への強い依存性は説明出来ない。又，一般的に考えて，N型でE中心というdopant-vacancy pairが形成され，P型でdopant-vacancy pairが同程度に形成されないとするのは不自然である。

実験結果および以上の検討からboron-vacancy pairが大きな割合で導入され

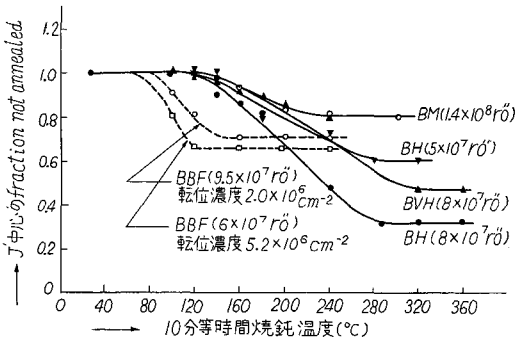


図1.43 J′中心の等時間焼鈍曲線

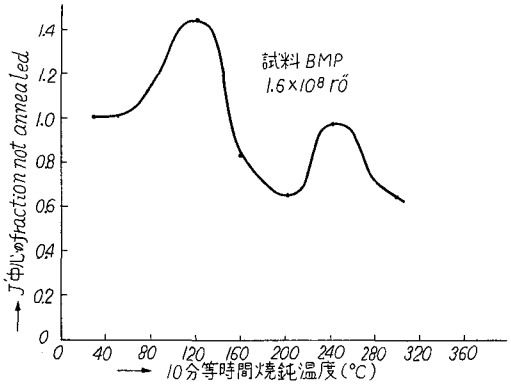


図1.44 引上法P型シリコン中のJ′中心の焼鈍曲線

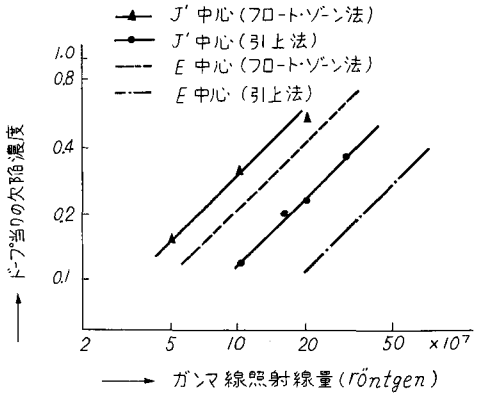


図1.45 J′中心とE中心の導入率の比較

ていると結論出来る。それでは Watkins の divacancy 説との相違は何に起因するのであろうか。まず注目したいのは，実験条件の相違である。本実験では照射条件が常温であり，一方 Watkins の場合は低温（20 °K）照射である。

oxygen－vacancy pair と dopant－vacancy pair の数の割合は酸素と dopant impurity の濃度の競争によって決まることは，第1近似として，明らかなことであるが，di－vacancy の導入は生成された単一の vacancy が，多くとも1～2個のシリコン原子を隔てて，他の vacancy と相互作用するのである。従って，局所的にでも vacancy の濃度が大きくなければならない。一方，低温ほど vacancy は動き難いから，転位等の近くに多く局在化して生成される vacancy は，均一に試料中に分配されないうちに，vacancy 同志の相互作用により divacancy の生成が可能である。従って，照射温度を下げるほど divacancy の導入率は大きくなり，逆に dopant－vacancy pair の導入率は divacancy 生成のために，小さくなると考えられる。以上のことは，E中心とC中心との関係およびJ中心とJ′中心との関係を表わしている。この仮定の証明のためにはもちろん低温照射と常温照射での欠陥導入の dopant 濃度に対

表1.10　P型とN型の欠陥導入率の比較

試料名	型	製法	転位濃度 cm^{-1}	ドープ当りの導入率 $Photon^{-1}\cdot cm^2$
BMP	P	Pulled	2.0×10^5	6.3×10^{-18}
BM	P	F.Z.	6.3×10^5	1.6×10^{-17}
PU	N	Pulled	1.0×10^5	3.0×10^{-17}
FZ	N	F.Z.	4.0×10^5	1.0×10^{-17}

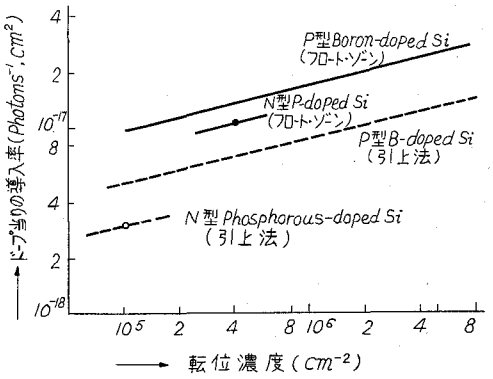


図1.46　J′中心とE中心の導入率の比較

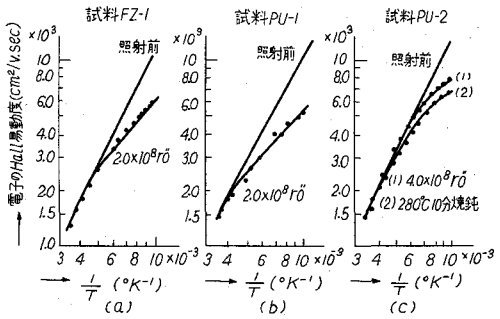


図1.47　N型シリコン中の電子のHall易動度に対する放射線照射効果

する依存性を求めればよい。今後の問題である。

J′中心の焼鈍曲線では一部分は明らかに消滅するが，ガンマ線照射量が多かったり転位が導入されていたりすると，消滅しないで残る欠陥の割合が非常に大きくなる。それにはE中心の焼鈍過程の場合と同様に

(1) divacancy がJ′中心と同時に導入されている。

(2) J′中心がそのエネルギー準位を変えずにより安定な状態に移る。

転位が多いと残りの欠陥が多いことなどからは divacancy の可能性があるが，導入率に対する dopant の効果を説明出来ない。

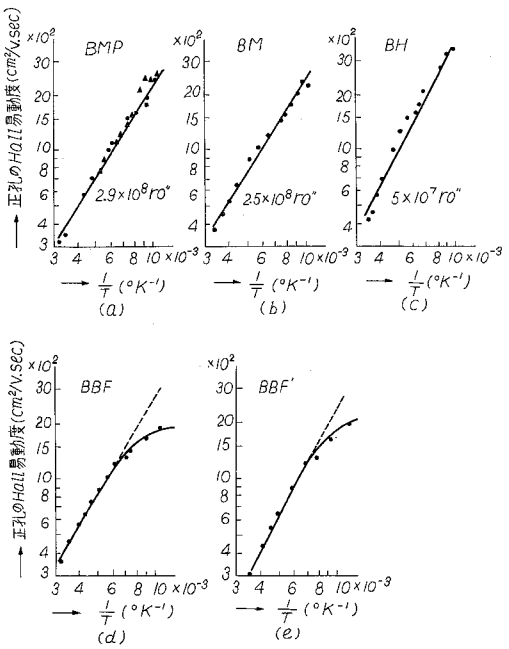


図1.48　P型シリコン中の正孔のHall易動度に対する放射線照射効果 (a)(b)(c)及び bending 効果(d)(e)

3.7　ガンマ線照射でシリコンに生ずる主な欠陥の荷電状態の考察

N型シリコン及びP型シリコンにおける Hall 易動度の放射線照射効果を図1.47，1.48 に示す。N型では低温領域で，電子は荷電散乱中心（A中心およびE中心）によって散乱され，P型では正孔の不純物散乱は観測出来なかった。ベンドしたシリコン中の正孔の低温での散乱は dangling bonds によって生じる電界に起因すると考えた。ガンマ線常温照射で生じる主な欠陥をA中心，E中心およびJ′中心とすると，図1.49 (a)のようなエネルギー・ダイヤグラムがかける。また，図1.49 (b)−(e)はフェルミ準位がある一定の位置にある場合の荷電条件を表わすものである。

一般に，J′中心（Boron−Vacancy Complex）が存在するときには，E中心（Phoshorous−Vacancy Complex）は存在せず，又逆も成立っている。しかし，J′中心とE中心は荷電状態の異なる同一欠陥であるとすれば図1.49 はそのままでよい。(b)図はP型の低温での様子

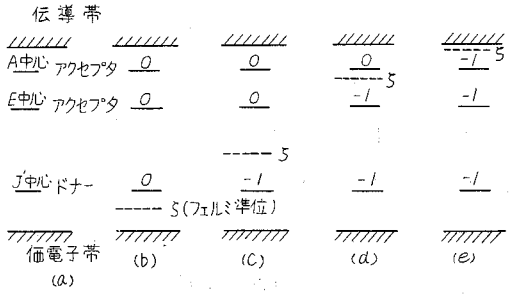


図1.49　各種欠陥の荷電状態

を示している。この場合，荷電散乱体はない。高温になるとフェルミ準位は中央の方に移動して(c)図に示すようにJ′中心は負に帯電するがこの温度では，音響フォノンによる散乱が主となるため易動度にはその影響は表われない。この欠陥中心はもう1つの電子を捕獲する性質をもっているので，アクセプタとなる。フェルミ準位が(d)図（N型高温）のようになると，この欠陥中心の荷電状態は－2となる。さらにN型で低温になると(e)図の位置にフェルミ準位が来るので，A中心も電子を捕獲して負に帯電し，これら2種の荷電散乱体が電子の低温での散乱に寄与する。

図1.26にはA中心とE中心（C中心も1部含まれるかも知れない）が焼鈍で消滅してしまうところで，低温における電子のHall易動度が完全に回復することが示されているが，このことは上の解析で充分に理解することが出来る。フロート・ゾーン・シリコンではE中心の導入率が大きいためにHall易動度はE中心の焼鈍曲線に似た回復の仕方をするが，図1.15と図1.16とを比較すれば分るように，Hall易動度の回復過程はA中心の回復過程に比例している。このことは，2つの欠陥中心が同時にキャリヤ散乱中心であることを如実に表わすものである。

3.8 結　言

放射線照射により生成する欠陥の導入や焼鈍に対する含有転位の効果を調べるためにP型シリコンに関する実験を行なった。転位を人工的に制御する簡単な方法は加熱ベンドすることであるが，N型でこれを行なうとP型に変化するので，P型シリコンで行なった。

P型シリコンに常温でガンマ線を照射すると，$E_V+0.27\ eV$ のエネルギー準位にドナー型の欠陥が形成された。Watkinsは低温（20°K）にて電子線を照射すると $E_V+0.27\ eV$ に同様の欠陥中心が生成されJ中心と名付けた。WatkinsはこのJ中心はdivacancyだとしている。ところが，本実験では $E_V+0.27\ eV$ の欠陥中心はdopant濃度に比例するので，N型で検出されるE中心と同様に，dopant－vacancy complexだと考え，J′中心と仮称した。Watkinsのモデルとの相違について，実験条件から検討した。

J′中心のdopant当りの導入率はE中心のそれと酷似しており，酸素の効果も同一である。このことはJ′中心のdopant－vacancy pairのモデルを支持している。

J′中心の導入率に対する転位の影響を実験的に求めると，転位濃度が $2\times10^4\sim6\times10^5\ cm^{-2}$ の範囲で，導入率が転位濃度の1/5乗に比例することが分った。これはやはり，局在化したvacancyのモデルを支持していると考えられる。また，J′中心の焼鈍消滅温度は転位濃度の増大と共に減少することが明らかになった。転位付近で欠陥の生成及び消滅が起りやすいことを明確に示している。

転位を導入した場合には，$E_V+0.22\ eV$ のエネルギー準位に少数のドナー型準位が形成される。これはMatsuuraとInuishiのキャリヤ寿命の実験と合致している。転位を導入した場合には易動度から判断して，不純物散乱がみられるようであるが，これは局所電界による散乱の結果と考えられる。

P型シリコンでは，ガンマ線照射によって生成される欠陥によるキャリヤ散乱がない。一方N型シリコンではE中心やA中心によってキャリヤが散乱を受ける。3つの欠陥中心，すなわちA中心，E中心およびJ'中心に対してフェルミ準位の相対的位置から，荷電状態を考えて，低温におけるキャリヤの散乱を考察した。その場合，E中心とJ'中心は同一準位で荷電状態の異なるものと考えた。

第１部

第４章　シリコンの中性子照射効果

第4章　シリコンの中性子照射効果

4.1　中性子照射によって生成する欠陥とその焼鈍

格子欠陥の局在化したクラスターは高エネルギー中性子が格子原子に衝突するときのはねかえりで生成される。[37]　このはねかえりのエネルギーが，電離を起すに必要なしきい値以下のときに欠陥のクラスターを形成すると考えられる。すなわち，はねかえりのエネルギーは格子不整（あるいは熱スパイク）をつくることによって散逸される。この熱スパイクが急激にクエンチされると近くの格子欠陥は，局所的に大きな濃度で凍結されてしまう。ある場合には，熱スパイクの影響を受けないところとは全く性質を異にしてしまうこともある。すなわち，たとえばもともとN型であったものが局所的にP型の部分が分布しているようなことになる。もしそのようなことがあれば，bulk の電気的性質にかなり大きな影響を及ぼす程，巾や深さの充分大きいポテンシャル井戸によって囲まれていることになる。ゲルマニウムでは漸近的にP型にかわるが，シリコンでは補償されて真性に近くなる。このように歪んだ部分はガンマ線照射と“ある似かよった点があるにしても，なおまだ本質を異にしている”[38]。このように試料中にかなり局在化した格子不整が分布するために，局在化したクラスターがボイドを形成し（歪曲部の周囲のポテンシャル井戸が流れるキャリヤーの波長より大きい場合）その部分は絶縁物となって，電流の流れる実効断面積が小さくなってみかけ上易動度が小さくなる場合がある。本実験に使用した試料を表 1.11 に示す。

表1.11　中性子照射に用いられたシリコン試料

試料名	照射前抵抗 (Ω-cm)	型	ドープ	深い準位濃度 cm^{-3}	シリコン製造法
PL−1	27	N	P	2.0×10^{14}	F.Z.
PL−4	2.5	N	P	3.6×10^{14}	F.Z.
AsL−1	26	N	As	3.3×10^{14}	F.Z.
SbL−1	90	N	Sb	2.0×10^{14}	F.Z.
HTO−3	6.7	N	P	3.5×10^{14}	Pulled
BL−1	32	P	B	3.6×10^{14}	F.Z.
中性子照射量　：1×10^{15} nvt（原研　JRR−1）					

本実験では，中性子照射を比較的低線量行なった試料について，欠陥の挙動を調べた。中性子を 1×10^{18} nvt だけ照射するとN型シリコンの伝導電子濃度の温度依存性は図1.50のようになる。この図から分るように，照射によって深いアクセプタ準位が導入される。導入された深い準位が1種類だとして準位の位置を求めると，dopant の異なる試料では，それぞれ異なった値を示す。それらは表1.12のようになる。導入された深い準位の欠陥の濃度は1種類の準位を仮定して求めると，ドナー濃度に関係なく $3\times10^{14}\,cm^{-3}$ 程度である。従って，中性子照射によって生成される欠陥のうち大部分はE中心とは関係のない欠陥中心であると結論出来る。

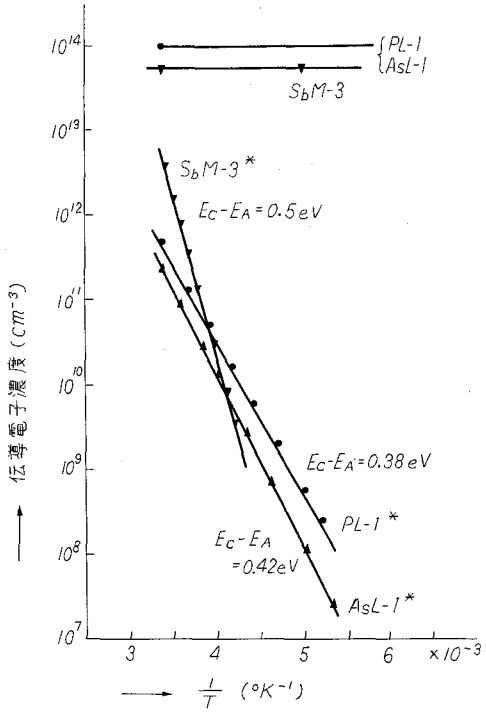


図1.50　N型シリコンの中性子照射効果

表1.12　中性子照射で生じる深い準位

P−doped　Si	$E_c-0.38\,eV$
As−doped　Si	$E_c-0.42\,eV$
Sb−doped　Si	$E_c-0.50\,eV$

図1.51はそれぞれの欠陥の焼鈍曲線を示すが，これから200℃近辺で消滅する準位が存在することが分る。HTO−3の試料でそれが顕著に現われている。これは，Jungらの Spin I 中心の焼鈍過程と一致している。また，酸素含有量の多いHTO−3では図1.52で示すような $E_c-0.1\,eV$ の欠陥中心が導入され，図1.51に示すような負の焼鈍現象が現われる。これは Fan らのN中心の焼鈍曲線に類似しているが，本実験での準位は酸素に関連している（フロート・ゾーン・シリコンではこの準位は形成されない）のでN中心とは別な欠陥中心である。

中性子照射で生じる深い準位は，少くとも2段の焼鈍過程を示し，1つは Spin I 中心に対応し，焼鈍消滅し難い次の段は divacancy であろう。その証拠にHTO−3では多くの vacancy が酸素に捕えられて，その種の欠陥を形成していない。

P型シリコンに中性子を照射すると $E_V+0.26\,eV$ のところにドナー準位をつくることは図1.53から明らかに分る。この準位の数は $3.6\times10^{14}\,cm^{-3}$ となってN型の場合の深い準位の数にほぼ等し

い。この準位は divacancy かも知れない。また，P型では $E_V+0.06\ eV$ のところに，更に導入率の小さいドナー準位が導入されている。

4.2 結　言

中性子線を照射すると深い準位が主に生成され，不純物半導体は補償されて真性半導体に近ずく。そのほか多くの欠陥中心が導入されて，複雑である。

N型シリコンでは中性子照射による深い準位は dopant の種類で多少エネルギー準位が異っているが，その導入率は dopant 濃度に依存していない。その準

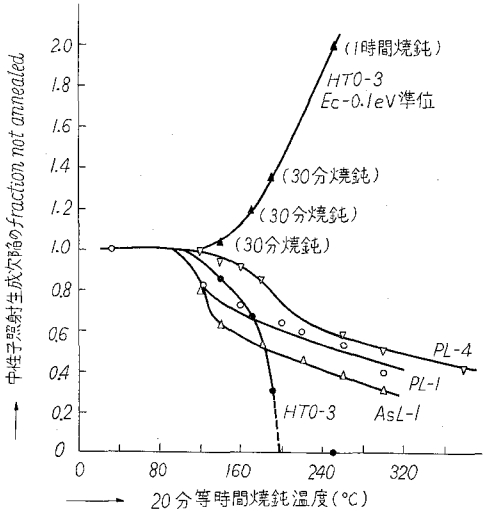


図1.51　中性子照射で生じた欠陥準位の焼鈍曲線

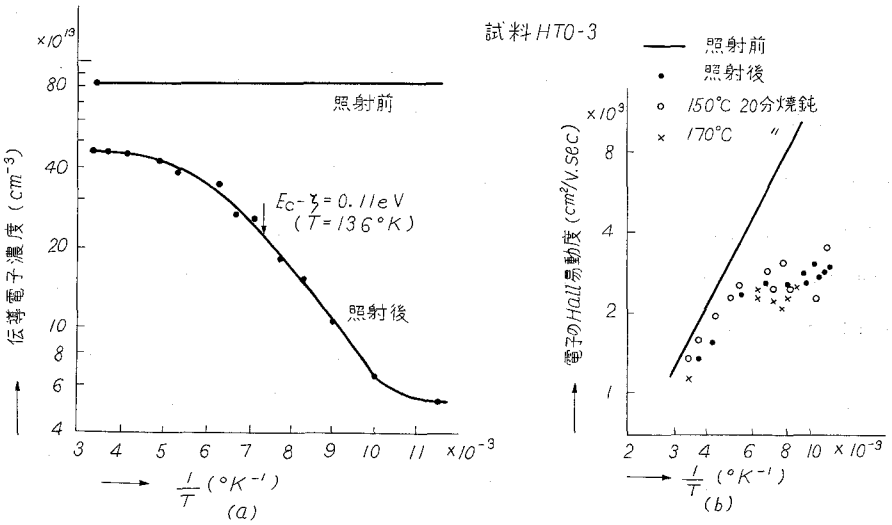


図1.52　酸素を多く含むN型シリコンの中性子照射による浅い準位の導入(a)と電子の易動度に対する中性子照射効果（(a)から，深い準位 $3.5\times10^{14}cm^{-3}$，浅い準位 $4.2\times10^{14}cm^{-3}$，$N_A=4.2\times10^{14}$ として欠陥準位を求めると $E_c-E_A=0.1\ eV$，(a)図中矢印は浅い準位の1/2だけが埋ったときのフェルミ準位を表わしている）

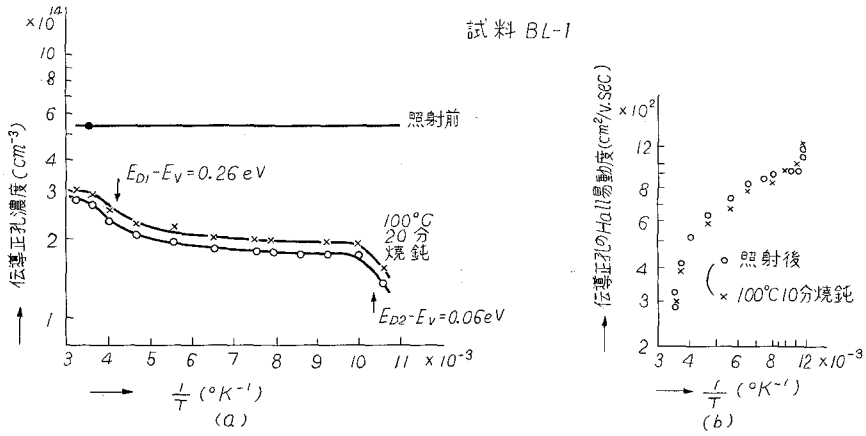


図1.53　P型シリコンの中性子照射によって生じる2つの準位(a)と伝導正孔の Hall 易動度に対する中性子照射効果（(a)図において生成欠陥のエネルギー準位はフェルミ準位解析法から求めた。$E_V+0.26\,eV$ 欠陥中心の濃度は $3.6\times10^{14}\,cm^{-3}$，$E_V+0.06\,eV$ 欠陥準位の濃度は $0.5\sim1\times10^{14}\,cm^{-3}$ である。）

位は少なくとも2段の焼鈍過程を示し，低温側の焼鈍段階は Spin I 中心と合致している。第2段目は divacancy によるものと考えられる。

酸素を多く含む試料では divacancy と考えられる欠陥中心は導入されず，第1段目の焼鈍段階のみが観測された。この場合にはフロート・ゾーン・シリコンにはみられなかった $E_c-0.1\,eV$ 欠陥中心が観測され，それは負の焼鈍現象を示すので，N中心と同一中心と考えられるが，本実験での準位は酸素に関係している。

P型シリコンでは $E_V+0.26\,eV$ に，ドナー準位が形成されるが，焼鈍曲線から判断すると divacancy ではなく J′中心のようである。

第1部

第5章　結　　論

第5章　結　　論

シリコン単結晶の放射線損傷についてHall効果から得られた研究結果を列記すると以下のようになる。

(1) シリコンにガンマ線および中性子線を照射すると図1.54に示す種々の欠陥が生成される。ガンマ線照射では $E_c-0.16\,eV$，$E_c-0.4\,eV$，$E_V+0.27\,eV$ および $E_V+0.1\,eV$ なるエネルギー準位の欠陥が導入される。$E_c-0.16\,eV$ の欠陥はA中心と呼ばれ酸素と vacancy の複合中心である。$E_c-0.4\,eV$ の欠陥はE中心と呼ばれ，dopant と vacancy の複合中心であるが，dopant の種類によって，そのエネルギー準位を多少異にする。また $E_c-0.4\,eV$ 近傍には他の欠陥中心例えばC中心があって divacancy だと言われている。$E_V+0.27\,eV$ の欠陥は低温および常温照射で生じるが，低温照射と常温照射とでは欠陥中心の種類が異なるらしく，低温ではJ中心と呼ばれる divacancy，常温ではJ′中心と呼ばれる dopant−vacancy complex が主に導入されている。$E_V+0.1\,eV$ の欠陥は不明である。中性子照射では $E_c-0.1\,eV$，$E_c-0.38\,eV$，$E_c-0.42\,eV$，$E_c-0.50\,eV$，$E_V+0.26\,eV$，$E_V+0.06\,eV$ 等が導入される。$E_c-0.1\,eV$ の欠陥はN中心の焼鈍過程と似ているが，本実験で観測した欠陥は酸素に関連している。$E_c-0.4\,eV$ 近傍の準位はE中心ではなく，Spin I 中心と divacancy と考えられる。$E_V+0.27\,eV$ はJ′中心である。$E_V+0.06\,eV$ の欠陥の種類は不明である。

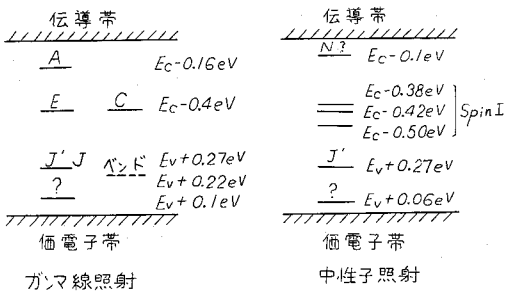


図1.54　シリコンにガンマ線及び中性子を照射した時に生じる欠陥の同定とエネルギー準位
（但し，点線はベンドによる欠陥準位）

ガンマ線照射

(2) ブルド・シリコン中のA中心の導入率はフロート・ゾーン・シリコン中のそれよりも大きい。これはブルド・シリコンではフロート・ゾーン・シリコンよりも酸素が1～2桁多く含まれているからである。

(3) 低線量照射ではA中心は単調に減少する通常の焼鈍特性を示すが，ある臨界線量以上になると，焼鈍時にA中心濃度が，照射後よりも増大する現象すなわち負の焼鈍現象を示す。これは放射線照射により生成する vacancy あるいは他の欠陥の解離から生じる vacancy と酸素の結合過程

である。

(4) 負の焼鈍現象が起ると同時に，焼鈍消滅温度が照射線量の増大と共に増大する現象すなわち焼鈍消滅温度に対する総線量効果が現われる。これは照射量の増大と共に，vacancy が sink から離れたところにも多数生成され，均一な場所的分布に近ずくためと考えられる。

(5) E中心とJ′中心の導入率はプルド・シリコンにおける方がフロート・ゾーン・シリコンにおけるよりもかなり小さい。これは，酸素の多いシリコンではA中心の生成が多いので，生成された vacancy をよけいに消費するためである。尚この2つの欠陥中心の導入率は似ている。

(6) 転位が増加すると，J′中心の導入率が増大する傾向がある。すなわち，転位を導入すると，転位濃度の 1/5 乗に比例してJ′中心が導入される。これはやはり，転位近傍に vacancy あるいは他の複合中心が形成されやすいことを示している。

(7) 転位の導入によってJ′中心の焼鈍消滅温度が低温側にずれる。

(8) A中心の負の焼鈍現象と総線量効果を説明するために，局在化した vacancy のモデルを提案し，それらの現象が半定量的に説明されることが分った。又，vacancy が酸素，不純物及び転位に分配されることを考えると，導入率に関連する(2)(5)(6)の結果が定性的に理解される。

(9) N型シリコンで生じた深いアクセプタ準位の焼鈍過程には少なくとも2つの段階があり，1つは 150℃，他は 320℃である。前者はE中心である。後者は divacancy の可能性がある。

(10) P型シリコンにおいては $E_V+0.27\ eV$ の準位が2段の焼鈍過程を示す。低温側の第1段は 280℃で終了する。第2段階は 360℃においても終了しない。第1段階はJ′中心の消滅過程であるが，第2段はJ′中心が更に安定な状態に移ったもか divacancy である。

(11) ガンマ線照射で生成する欠陥によって，N型ではキャリヤが散乱されるが，P型では散乱を受けない。これは欠陥に対して適当な荷電状態を考えることによって充分理解出来る。

(12) 電子線やガンマ線などによる放射線損傷に対する防御の方法は，材料的には，転位を少なくし，酸素を多く入れることである。

中性子照射

(13) N型シリコンでは中性子照射で深い準位が導入され，それぞれの dopant の種類によってエネルギー準位を異にしている。しかしドナー濃度には依存していないのでE中心ではない。

(14) その深い準位は少なくとも2段の焼鈍過程を示し，低温側は Spin I 中心と合致している。高温側は divacancy がもっともらしい。酸素を多く含む試料ではこの divacancy は導入されない。

(15) 酸素を多く含む試料では $E_c-0.1\ eV$ のエネルギー準位の欠陥中心が観測され，その焼鈍過程はN中心と似ているが，本実験における準位は酸素に関連のある準位である。一方，N中心は酸素の少ない試料にのみ現われるといわれている。

(16) P型シリコンに中性子照射を行なうと，ガンマ線照射の場合と同様に，J′中心と考えられる欠陥中心が導入される。

第1部 文　献

(1) J.F.Crawford & J.W.Cleland, "Progress in Semiconductors" edited by A.F.Gibson. (John Wiley & Sons Inc. New York 1957) 2 67

(2) K.Lark-Horovits, "Semiconducting Materials" edited by H.K.Henish. (Academic Press Inc. New York 1951) p. 47

(3) H.Y.Fan & K.Lark-Horovitz, "Halbleiter und Phosphore" edited by M.Schön and H.Welker. (Friedlich Vieweg und Schön, Braunschweg 1958) p. 113 and "The Effects of Radiation on Materials" edited by Harwood Hauser, Morse and Rauch (Reinhold Publishing Corporation, New York, 1958) p. 159

(4) E.I.Blout, Phys. Rev., 113 995 (1959)

(5) H.Brooks, J.A.P., 30 1118 (1959)

(6) G.Bemski, G.Feher & E.Gere, Bull.Am.Phys.Soc., 3 135 (1958)

(7) G.Bemski, J.A.P., 30 1115 (1959)

(8) G.D.Watkins, J.W.Corbett & R.M.Walker, Bull.Am.Phys.Soc., 4 159 (1959)

(9) G.D.Watkins, J.W.Corbett & R.M.Walker, J.A.P., 30 1198 (1959)

(10) G.D.Watkins & J.W.Corbett, Phys.Rev., 121 1001 (1961)

(11) G.D.Watkins & J.W.Corbett, Discussions Faraday Soc., 31 891 (1961)

(12) G.D.Watkins & J.W.Corbett, Phys.Rev.Letters 7 314 (1961)

(13) J.W.Corbett, G.D.Watkins, R.M.Cherenko & R.S.MacDonald, Phys.Rev., 121 1015 (1951)

(14) Y.Inuishi, Paper presented at the I.C.C.L.D., Kyoto, Japan, Sep. 1962.

(15) G.K.Wertheim, Phys. Rev., 110 1272 (1958)

(16) E.Sonder & L.C.Templeton, J.A.P., 31 1279 (1960)

(17) G.K.Wertheim & D.N.E.Buchanan, J.A.P., 30 1232 (1959)

(18) H.Saito, Paper presented at the I.C.C.L.D., Kyoto, Japan, Sep. 1962.

(19) E.Sonder & L.C.Templeton, J.A.P., 34 3295 (1963)

(20) G.Bemski, B.Szymanski & K.Wright, J.Phys.Chem.Solids 21 1 (1963)

(21) G.K.Wertheim & D.N.Buchanan, J.A.P., 30 1232 (1959)

(22) E.O.Schuttz-Dubois, M.Nisenoff, H.Y.Fan & Lark-Horovitz, Phys.Rev., 98 1561 (1955)

(23) M.Nisenoff & H.Y.Fan, Phys.Rev., 128 1605 (1962)

(24) W.Jung & G.S.Newell, Bull.Am.Phys.Soc., 7 186 (1962)

(25) W.Jung & G.S.Newell, Phys.Rev., 132 648 (1963)

(26) H.Y.Fan & A.K.Ramdas, J.A.P., 30 1127 (1959)

(27) V.S.Vavilov & V.A.Capnin, Paper presented at the I.C.C.L.D., Kyoto, Japan, Sep. 1962.

(28) R.E.Evans, "The Atomic Nucleus" McGraw Hill, New York 1955.

(29) Report of the International Commission on Radiological Units and Measurements, Handbook '62 National Bureau of Standards, Washington D.C. '57

(30) R.E.Richards & W.R.Burntons, Trans. Faraday Soc., 45 874 (1949)

(31) A.J.Dekker, "Solid State Physics" Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs 1957

(32) W.Shockley & Reed, Phys. Rev., 87 835 (1952)

(33) G.D.Watkins, Paper presented at the I.C.C.L.D., Kyoto, Japan, Sep. 1962.

(34) G.K.Wertheim & G.L.Pearson, Phys.Rev., 107 694 (1957)

(35) Y.Inuishi & K.Matsuura, J.Phys.Soc.Japan, 17 874 (1962)

(36) W.Shockley & J.T.Last, Phys.Rev., 107 392 (1957)

(37) F. Seitz, Discussions Faraday Soc., 5 272 (1949)
F. Seitz & J. S. Koehler, "Solid State Physics" edited by F. Seitz & P. Turnbull.
S. Siegel, Phys. Rev., 75 1823 (1949)
H. Brooks, Am. Rev. Nuclear Sci., 6 215 (1956)

(38) J. W. Cleland, J. F. Crawford & Piggs, Phys. Rev., 18 1942 (1955)
Curtis, Cleland, Crawford & Piggs, J. A. P., 28 1161 (1953)

(39) N. A. Vitovskii et al., Soviet Phys. Solid State, 4 840 (1962)

(40) Curtis, Cleland & Crawford, J. A. P., 29 1722 (1958)
C. A. Klein, J. A. P., 30 1222 (1959)

(41) W. Kohn, "Solid State Physics" edited by F. Seitz & D. Turnbull (Academic Press Inc., New York 1957) 15 p. 269

(42) T. Tanaka & Y. Inuishi, Technol. Repts., Osaka University, 13 247 (1963)

(43) T. Tanaka & Y. Inuishi, J. Phys. Soc. Japan, 19 167 (1964)

(45) T. Tanaka & Y. Inuishi, J. J. A. P., 4 725 (1965)

第２部

高分子絶縁材料の電気的性質

第2部

第1章　序　　論

第1章 序　　論

高分子絶縁材料の最近の急速な発達は大きく分けて2つの面をもっているといえる。1つは，高分子合成化学の発達によって，多くの合成高分子材料が生産されている面であり，他の1つは，天然材料の原料の確保が困難になる傾向にあることや天然材料の電気絶縁材料として限界があることなどから，優れた性質をもつ高分子材料を電気絶縁分野に応用しようとする面である。さらに，第2の面が第1の面を刺激することにもなる。

表2.1　高分子絶縁材料とその主な用途

	材料名	主な用途例
熱可塑性	ポリスチロール樹脂	通信部品，セレン整流体の絶縁わく，コンデンサ
	塩化ビニール樹脂	電線被覆（低圧用），粘着絶縁テープ
	ポリエチレン樹脂	電線被覆（中高圧用），コンデンサ，粘着絶縁テープ
	ポリカーボネート樹脂	電線被覆，絶縁テープ
	ポリアミド樹脂	電線被覆，電動機コイル，合成繊維紙，耐熱用
	フッソ樹脂	電線，熱を受けている部分の絶縁
	ポリイミド樹脂	合成エナメル
熱硬化性	フェノール樹脂	積層板
	尿素樹脂	配電線器具類
	ポリエステル樹脂	発電機コイル
	エポキシ樹脂	発電機コイル，ブラッシュ・ホルダー，しゃ断器，開閉器，ターミナル
*	シリコン樹脂	絶縁油，ゴム

*　無機高分子

合成高分子絶縁材料の例としてその主な用途を上げると表2.1のようになる。電気絶縁一般を総括して述べることは非常に困難であるが，電気機器絶縁に使用されて来た材料について歴史的に簡単にふれることは意義がある[1]。

大型発電機コイルの主要絶縁には古くはマイカをセラックで貼合せた幅広い箔を導体に巻きつけた構造のものが用いられた。その後，マイカ箔とアスファルトのような天然の熱可塑性物質を主体とするコンパウンドとで積層を作り，さらにコンパウンドを追加注入する方法がとられた。このような絶縁を施した機械は今日なお運転されている。最近 10 余年間の絶縁方式としては，マイカ箔を用い

ることは以前のものと同じであるが，往年のコンパウンドの代りにポリエステル樹脂あるいはエポキシ樹脂系ワニスで接着してテープを巻き付けた後，同種のワニスを注入する方法が行なわれるようになった。これは以前使用していたアスファルトよりも電気絶縁性，機械的特性，耐コロナ性，吸湿性，接着性，硬化時の収縮性等の性質が優れているためである。

低電圧用回転機の絶縁には綿布層にワニスを含浸したA種絶縁も用いられるが，最近ではガラス布を基材としワニスを含浸したものが多く用いられるようになった。これは耐熱性，可撓性の良好なガラス繊維と耐熱性の良好な高分子材料の組合せたもので，特に使用温度が高い場合には，F種又はH種のワニスが使用されている。巻線絶縁にビニール，ホルマールその他の樹脂塗覆線が用いられ，みぞ絶縁にマイラが多く用いられるようになった。又，ごく最近，みぞ絶縁に合成樹脂溶融層を作り，施工の簡潔と導線の占積率をよくする方法も行なわれている。米国などでは，絶縁の耐熱性を向上させて，単位容量当りの電動機の大きさを小さくするためナイロンを代表とするポリアミド樹脂をコイル絶縁に使用する趨勢にある。

高電圧・大容量変圧器の絶縁冷却には依然として鉱油が用いられているが，電圧・容量がさほど大きくないものには乾式絶縁が行なわれている。例えば，ガラス布基材のシリコン樹脂絶縁層に気体を還流して冷却を促すとか，特にフレオンや六フッ化イオウ（ SF_6 ）のような安定な絶縁性のよい気体を使用することも行なわれている。又，塩化ジフェニールのような合成絶縁油も用いられる[2]。計器用変成器などでは乾式絶縁であるが，キャスト・レジン，ブチルゴムなどで成形したものが盛んに用いられるようになった。さらに従来，コンパウンドで固めた変成器は比較的低電圧用で小型のものであったが，現在エポキシ・レジン注型の変成器には海外では 100 KV 以上で使用されるものがある。

電力ケーブルについては古くから用いられた SL ケーブル，Hケーブルなどの高圧ケーブルはいずれも紙巻・油浸型で，比較的低電圧用のベルト・ケーブルも同様の絶縁層をもっており，その他の材料でわずかに天然ゴム絶縁のケーブルが用いられていた。現在，OF ケーブルなどの超高圧ケーブル絶縁の王座はまだ油と紙の組合せに委ねられているが，合成高分子材料の適用が検討されている段階にある。もちろん，20KV 級以下のケーブル絶縁にはプラスチックスや合成ゴムが使用されて来ている。

コンデンサの誘電体にはマイカ，ガラス，油含浸絶縁紙などが用いられて来た。ペーパー・コンデンサは鉱油，パラフィン油で含浸されたが，パラフィンの代用として塩化ナフタレン，鉱油の代りにアスカレルなどの合成物が使用される場合もある。最近では，マイラ，ポリスチロールなどの合成高分子薄葉を用いたコンデンサも用いられるようになった。

電力需要の増大に伴って，超高圧送電が漸次行なわれて来ているが，都心への電力の導入方法としての電力ケーブルも同様の傾向にある。現在，275KV 級ケーブル絶縁には OF 式油浸絶縁紙が用いられているが，次の電圧階級において，油浸絶縁紙の限界が来るといわれている。その根拠は電圧が上昇すると誘電体損のため送電能力が低下することである。誘電体損は $\varepsilon \tan \delta V^2$ （ ε ：誘電率，

tan δ：誘電正接，V：送電々圧）に比例し，同一の絶縁材料を用いると電圧の2乗に比例して電力損失が増大するので，ε tan δ をそれだけ小さくする必要が生じる。誘電率を一定にした場合，送電可能電力と tan δ の関係を図2.1に示す。[3] 現在，tan δ が0.15～0.2％程度の油浸絶縁紙が得られ，275KV OF ケーブルに用いられており，さらに改良して0.1％までは得られるが，それ以下の値を油浸絶縁紙に要求することは困難である。誘電体損を減ずるためには，tan δ のほかεを小さくする必要があるが，絶縁紙の繊維の誘電率が6.15～6.30鉱油の誘電率が2.1～2.2であるから，油浸絶縁紙の誘電率は3.2が限度である。また絶縁紙は吸湿性，耐熱性及び機械的特性が良好とはいえず製作上や取扱い上種々の制約を受けている。このため，油浸絶縁紙に代って ε tan δ の小さいプラスチックスを適用することが検討され始めている。340KV 級以上の送電においては，誘電体損失の関係で，従来のOFケーブルよりプラスチック・ケーブルの方が経済的であるという試算がなされているが，[4] 実用に至るまでには，部分放電によって絶縁破壊を起し易いという性質を克服する必要がある。

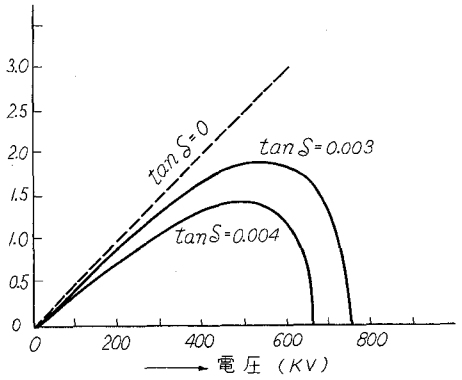


図2.1　送電電圧と送電容量の関係
220KV における送電可能電力を単位とする。（ tan δ＝0.003 ）

以上のような合成高分子材料の超高圧ケーブルへの適用のほか，電気機器小型化のためには耐熱材料の開発がある。碍子やブッシングにプラスチックスを使用するとかなりの軽量化が期待出来る。現在，エポキシ樹脂を用いた屋内用の碍子やブッシングが一部用いられているが，耐候性の良好な屋外用の開発が待たれる。さらに，天然マイカに代るような耐コロナ性絶縁材料の開発が必要と考えられている。大型発電機の絶縁の主体は現在天

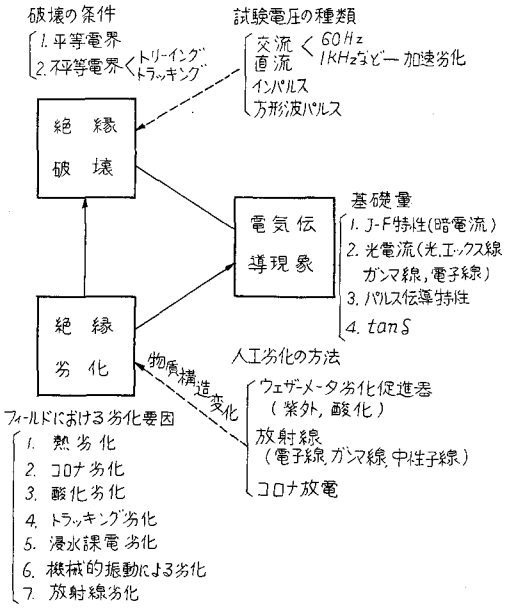


図2.2　絶縁材料の絶縁特性の研究方法

然マイカであるが，その払底が予見されるからである。

絶縁材料の問題は以上述べたように複雑多岐に亘っているが，材料のユーザーとしては絶縁破壊と絶縁劣化に集約することが出来る。絶縁破壊は破壊そのものと前駆現象である高電界電気伝導現象を含んでいるが，それらの関係を図2.2に示す。

また絶縁材料は種々の原因で劣化し，長時間後には，いわゆる本質的破壊電圧以下で，絶縁破壊を起すので，絶縁劣化と絶縁破壊の関係を求めることが重要な課題となる。絶縁劣化をきめる因子の1つは材料の分子構造の変化であるが，その変化と絶縁破壊の関係を求めることが必要である。これに関連して，放射線照射によって分子構造の変化を起し，その変化と電気絶縁特性の変化の相関を求めることは有意義である。

半導体工学においては分子論的手法が物質純化技術と相まって，めざましい効果を示したが，高分子材料においても分子論的な立場から劣化や絶縁破壊を考察することが重要であると考え，本論文ではその点に議論の主眼を置くことにした。

文　献

(1) 電気材料便覧　第2章　日刊工業新聞

(2) 武　　生産と電気　18（1966）28

(3) 河村　　生産と電気　18（1966）22

(4) J.C. Dens & J.Marsden, Conf. Elect. Insulation and Dielectric Phenomena (1967) E-3

第２部

第２章　高分子絶縁材料の電気伝導

第2章　高分子絶縁材料の電気伝導

2.1　研究の現状

合成高分子材料の電気的特性は技術的に非常に興味ある分野である。それは，最近の電気工学や電子工学の分野で，プラスチックス，繊維，ゴムなどを電気絶縁体として利用している面が多いからである。

一方，構造材あるいは電気絶縁体としての働きをもっている合成高分子に対し，高分子の構造論，物性論の研究が集中的になされてきた。巨大分子という立場からは生体の機能に関連して，セルローズや蛋白質中での電気伝導が取扱われて来た。又，そういった高分子物性の進歩発展を背景とし[1]，固体物理の発展を刺激として，高分子の超電導さえも論じられるようになった[2][3][4]。又，分子性結晶（有機半導体）の立場からも電子過程が明らかにされつつある[5]。

高分子の電気伝導を論ずるに当って，まず問題になるのは，伝導に寄与する電荷の種類である。表2.2に，有機半導体も含めて，可動電荷による材料の分類を示す。高分子の電気伝導が電子によって起っていると考える場合の理論的背景は固体結晶の電子論である。そこでは，エネルギー・バンドの概念が導入されているが，原子間距離とエネルギー・バンドの関係は図2.3のようになる。絶縁物では原子間距離が大きく，エネルギー・ギャップが大きいために，伝導帯の電子数が極めて少ない。その上，エネルギー・バンド巾が狭くなるために，電子の易動度が小さくなる。場合によっては，エネルギー・バンド巾が熱エネルギーと等しくなるかあるいはそれ以下となるので，エネルギー・バンドの理論が適用出来なくなる。対象とする固体材料に対してエネルギー・バンド理論が適用出来るかどうかの臨界条件は，導電率 σ を

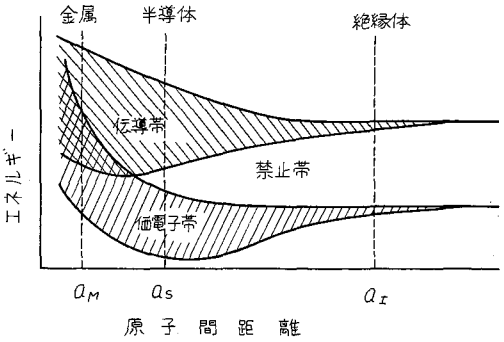


図2.3　エネルギー・バンドの形成

$$\sigma = ne\mu \qquad (2.1)$$

（n：伝導電子（或いは正孔）濃度，e：電子電荷，μ：電子（或いは正孔）の易動度，以後断りのない限り，電子的伝導の場合の荷電担体は電子と仮定しておく）とすると，

$$\mu = \frac{e}{kT}\langle \tau v^2 \rangle = \frac{e\tau}{kT}\left(\frac{Wa}{\pi\hbar}\right)^2 > \frac{e}{kT}\cdot\frac{Wa^2}{\pi^2\hbar} \sim 0.1\,\frac{W}{kT}\ \ \mathrm{cm^2/V\cdot sec} \qquad (2.2)$$

(k ：ボルツマン常数，τ ：平均衝突時間，v ：熱速度，T ：絶対温度，W：エネルギー・バンド巾 a ：原子間距離) が得られる。エネルギー・バンド巾が熱エネルギーの数倍の場合には，バンド伝導の近似が成立するので，その臨界条件は易動度が，約1 cm²／v・sec となる。従って，1より大きい場合にエネルギー・バンド・モデルが適用され，それ以下のときはホッピング・モデルが適用されると考えられている[6][7]。易動度が 0.1 ～ 1 cm²／v・sec の場合にはいずれに属するとも明確ではないので，それについては多少の考察がなされている[8]。 図2.3で示したように，エネルギー・バンドを形成するには原子間隔が問題になるが，それは原子同志の結合の形式によって決まり，表2.2のようになる。ポリエチレンのような絶縁材料では分子間は van der Waals 力による結合であるための結合力が弱く，波動函数の重なりが小さいので，エネルギー・バンド形成がされないと言われている。ところが，分子内では主鎖のCの結合は共有結合であるのでエネルギー・バンドが形成されるはずである。その計算を McCubbin[9] が行なって，正孔の有効質量が電子の有効質量よりも小さく ($m_h^* = 0.1\,m$)，その分子内易動度は 50 cm²／v・sec 以上であることを示した。

表2・2 結合の種類と結合エネルギー，原子間隔の関係

結合の種類	結合エネルギー	原子間隔
共有結合 イオン結合 金属結合	50～200 Kcal／mol (2～80 eV)	1 ～ 2 $A°$
水素結合	4～ 10 Kcal／mol (0.2～0.5 eV)	2 ～ 3 $A°$
ファン・デア・ワール結合	0.5～ 5 Kcal／mol (0.02～0.2 eV)	3 ～ 5 $A°$

高分子材料の構造は，本来，局所規則性はあっても，長距離規則性に乏しい。それは結晶化の自由エネルギー $\triangle F_c$

$$\triangle F_c = \triangle H_c - T\triangle S_c \qquad (2.3)$$

（$\triangle H_c$：結晶化のエンタルピー，$\triangle S_c$：結晶化のエントロピー，T：温度）において，結晶化のエンタルピーがイオン結晶，共有結晶及び金属のそれに比べて非常に小さく，エントロピーが非常に大きいからである。又高分子材料中の分子の結合様式については，分子内は共有結合，分子間は van der Waals 力による結合なので，巨視的にみた場合，非常に複雑となる。局所的な結晶がある場合には結晶と非結晶（不定形領域）の混晶となるので，例えば電気的性質の理論的取扱いが非常に困難となる。

このような非結晶あるいは混晶における電気伝導の理論は確立していないが，“Electrons in Disordered Structures”に関する Mott の最近の概説がある[10]。この概説は高分子の電気伝導を取扱っていないが，示唆に富んでいる。又，巨大分子という立場からの研究においては分子構造と電気伝導の半経験的考察[11]や，非周期性構造における電気伝導の理論的考察[12]があるが，これらは π 電子の伝導に限られている。

共役二重結合をもった半導性高分子あるいはいわゆる有機半導体については[5]理論と実験の比較が困難ではないが，共役二重結合をもたない高分子については理論的背景は皆無とも言える。しかし Fowler[13]らがポリエチレン等のX線誘起電流を測定して以来，この種の高分子の電子伝導について数多くの実験的報告がなされている。これらの理論的背景は明確ではないが，エネルギー・バンド・モデルを考えている。van Roggen は高分子にもバンド・モデルが適用出来るのではないかと述べている。[14]

鎖状パラフィン系のバンド・モデルについて一提案があるが，[9]未だ一般に用いられるには至っていない。有機の絶縁体のなかで担体易動度が比較的大きいアントラセンにおいても[5][12]，適当な電極を用いて荷電担体を注入すると，空間電荷効果が現われる。それは，絶縁体中の真の伝導担体の濃度が小さいことと，みかけの担体易動度が小さいことによる。従って，絶縁体の電気伝導現象には空間電荷が大きな役割を果すと考えられる。CdS 系の物質において，この空間電荷効果の理論を Rose，Lampert らが発展させた[15][16][17]。彼らはエネルギー・バンド・モデルを背景として，禁止帯中に電子トラップ準位を考えて解析を行ない，完全結晶絶縁体での空間電荷効果（チャイルド則[17]）からのずれを明確にした。トラップの影響を受けた電気伝導を考える場合には，そのエネルギー分布が問題となるが，均一分布[15]離散分布[16][18][19][20][21][22]，指数函数分布[23][24]などが考えられている。そのほかトラップの場所的分布も考慮に入れる必要があるが，Nicolet は，エネルギー分布及び場所的分布を仮定して解析した 29 の論文を分類し，場所的分布，試料の形状の効果について論じている[25]。又，エミッション制限電流に対する空間電荷効果も論じられている[26]。

高分子においても，種々の実験結果から，トラップが存在することはほぼ定説となっている[14][27][28][29]。

[30][31] 第3章で概観する光伝導の文献は全てトラップの存在を前提としている。エネルギー分布に関しては，CdS 系物質の場合と同様の型を想定している。エックス線誘起電流の説明のため Fowler[13] が仮定した指数函数的分布[32][33] と数多くの文献にみられる単数又は複数の離散分布の2つが主である。Lyndmayer[34][35] は酸化硅素においてトラップの均一分布を仮定している。Partridgeは熱螢光からポリエチレンにおけるトラップのエネルギー準位とその同定を行なった[36]。

電気伝導に対する水素結合[37]，不純物[38] およびガラス転移温度[39] の効果について多少論じられている。又，表面準位に電子が捕獲される現象も最近報告されつゝある[40][41]。

本研究の目標は高分子絶縁材料の電気伝導現象を高分子材料の物質構造と関係ずけることである。現段階では，これまで述べて来たように，結晶の理論的結果を背景としながらも，高分子物性を考慮に入れて，それらの性質を解明していく立場をとることになる。電気伝導現象は完全結晶では構造変化に敏感な性質なので，高分子においても，何らかの方法で微視的な変化を与え，その変化と電気伝導の対応を論ずることが出来るはずである。物質構造に変化を与える方法として高エネルギー電子線照射を行なった。

高分子に放射線を照射して，その物理パラメータを追求する研究に関してはCharlesbyの古典的書物（概説）がある[42]。日本においても最近これについて電気学会絶縁照射専門委員会によってまとめられた[43][44]。しかし，電気特性特に導電特性については不明な点が多い。

本章では，可能な限り高分子物質構造の変化と電気伝導の関連性を追求すると共に，絶縁破壊の前駆現象となる高電界電気伝導を調べた[45][46]。

2.2 絶縁物の電気伝導機構

2.2.1 エネルギー帯モデルによる電気伝導

結晶体においてそれを構成する原子の周囲を廻る電子の軌道が重なり合うことによって，エネルギー体が形成されることは，固体量子論の結果である。エネルギー帯に存在する電子は準位が充満していなければ，外力によって自由に移動することが出来て，自由電子のように振舞う。導電率 σ は前掲の如く

$$\sigma = ne\mu \qquad (2.1)$$

で与えられる。易動度 μ は走行する電子が固体中の散乱体（フォノン，不純物，欠陥など）によって決まる。半導体および絶縁体ではエネルギー帯は図2.4の如くなり，真の半導体，絶縁体では導電率 σ は

$$\sigma = \sigma_0 exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right) \qquad (2.4)$$

で与えられる。完全結晶あるいは高温の不完全結晶についてはこの近似が成立するが，通常の温度における不完全結晶では，ドナーやアクセプタなどの欠陥が数多く含まれているために，それらの準位から与えられる電子や正孔の寄与を考える必要がある。今，散乱に関係する項を考えないで，伝導担体濃度について考える。

図2.5にドナーとトラップからなるエネルギー・ダイヤグラムを示す。このようなモデルでは，伝導電子濃度は

$$n = N_c \ exp\left(-\frac{E_c - \zeta}{kT}\right) \quad (2.5)$$

（N_c: 伝導帯の有効状態密度，E_c: 伝導帯の下端のエネルギー，ζ：フェルミ準位）で与えられる。又，ドナーやトラップに存在する電子の濃度は

$$n_t = \frac{N_t}{1 + exp\left(\frac{E_t - \zeta}{kT}\right)} \quad (2.6)$$

（N_t:ドナーあるいはトラップの濃度，E_t: ドナーあるいはトラップのエネルギー）となる。（2.6）式と担体数の平衡式で決まるフェルミ準位によって，（2.5）の伝導電子濃度の温度依存性が求められる。易動度が温度に不感の場合には，（2.5）式が導電率の温度依存性を与える。

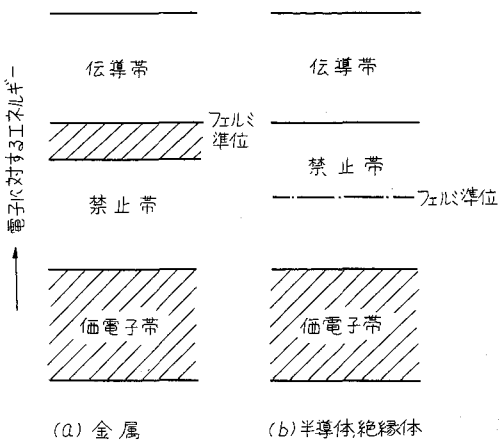


図2.4　固体のエネルギー

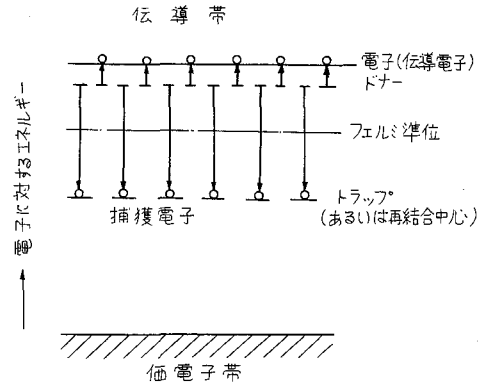


図2.5　不純物や格子欠陥を含む絶縁体のエネルギー図

2.2.2　ホッピング・モデル

帯モデルにおいて，伝導電子が電界印加で走行し，電子トラップのある場所を通過するとき，このトラップに落ち込むので，空間電荷を形成する。温度，トラップの深さおよび局所場の強さによって決まる時間（捕獲時間）だけすごした後，電子は再び伝導体に上り伝導に寄与する。電子がトラップに滞在する時間と伝導帯ですごす時間との比がホッピング・モデルを適用出来るか否かのめやすとなる。この比が大きければ大きいほど導電率が小さくなり，極限においてほとんど電子がトラップに滞在するようになると，電子がトラップからトラップへとホップするモデルが適切になる。

ホッピングによる導電率の評価には2つの問題が考えられる。

(a)電子が1つの局所状態（例えばトラップ）から他へ飛ぶ単位時間当りの確率は

$$\nu p(R)\, exp\left\{-\left(\Delta W + \frac{1}{2}W_p\right)/kT\right\} \quad (2.7)$$

である。但し，ν：フォノン振動数，$P(R)$：トラップ間の距離Rが大きければ有効になるトンネル係数，$P(R)=exp(-2\gamma R)$，$\gamma=2m\Delta W/\hbar$，m：電子の質量，ΔW：トラップと伝導帯とのエネルギー差，W_p:トラップの周りの分極エネルギー

$$W_p=\frac{1}{2}\cdot\frac{e^2}{r_0}\cdot\left(\frac{1}{\varepsilon_0}-\frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (2.8)$$

（r_0:トラップの半径，ε_0，ε：誘電率）

(b)$P(R)$とΔWは各ジャンプで異なるので，平均操作をする必要がある。その結果，以下の事が判明している。

(i)交流電気伝導度は直流のそれよりも大きく，周波数を増すと増大する。

(ii)温度を下げていくと伝導に対する活性化エネルギーが減少する。それは，たとえRが大きく$P(R)$が小さくても，低温では小さなΔWのところだけホップが起るからである。

局所状態にある電子の周りの格子はイオン結晶あるいは非極性結晶においても格子が歪んでいる場合には，強く分極している。このような場合にはポーラロンのホッピングが考えられ，その結合定数αは

$$\alpha=e^2\left(\frac{1}{\varepsilon_0}-\frac{1}{\varepsilon}\right)\sqrt{\frac{m}{2\omega\hbar^3}} \qquad (2.9)$$

（ω：光学フォノンの振動数）で与えられる。

αが 10 以下の場合には，イオンの運動は電子の運動と合致し，電子の有効質量を増加する。（$m^*/m\simeq 1+\alpha/6$（$\alpha\ll 1$），PbS，GaAs ではαは1以下，アルカリ・ハライドで5），$\alpha>10$ の場合は“小さなポーラロン”として知られており，周囲の分極媒質で生成したポテンシャル井戸の中に電子が捕獲された形となる。低温では，大きな有効質量にもかかわらず，熱的活性なしに，電子は動ける。温度が上ると，有効質量が増加して平均自由行程が減少する。$\frac{1}{2}\Theta_D$（Θ_D：デバイ温度）の程度の温度になると，平均自由行程が原子間距離程度となる。それ以上の温度になると，熱的活性のホッピングとなり，その易動度は[47]

$$\mu=(\nu e a^2/kT)\,exp(-\Delta E/kT) \qquad (2.10)$$

（ΔEはトラップ・エネルギーW_pの約半分）で与えられる。格子の歪によるトラッピングは無極性半導体でも可能で，狭いエネルギー・バンドをもつ有機半導体で計算がなされている。

従って導電率σは

$$\sigma=ne\mu=n(\nu a^2 e^2/kT)\,exp(-\Delta E/kT) \qquad (2.11)$$

となる。可動荷電担体の数が不明であるが，電子源として金属準位を考えれば

$$\sigma=\frac{(8m\zeta)^{3/2}}{3h^3}\pi\cdot(\nu a^2 e^2/kT)\,exp(-\Delta E/kT) \qquad (2.12)$$

となり，ポテンシャル井戸を半導体だと考えると，

$$\sigma = \frac{2(2\pi mkT)^{3/2}}{h^2} \cdot (\nu a^2 e^2 / kT) \exp\left(-\frac{E_c + \triangle E - \zeta}{kT}\right) \qquad (2.13)$$

が得られる。但し，ζ：フェルミ・エネルギー

2.2.3 エネルギー帯モデルに浅いトラップの考えを導入するモデル

（2.13）式の意味するところは，伝導帯に熱的に上げられている電子がさらに$\triangle E$というエネルギーを越えることであるが，等価的に$E_c + \triangle E$を新しい伝導帯から$\triangle E$だけ低いところに浅いトラップが存在すると考えることが出来る。このモデルの成立する根拠は図2.7に示すように分子内で成立しているエネルギー帯が多数存在することである。それぞれの伝導帯のエネルギー値が異なるために，ある分子の伝導帯から他の分子の伝導帯へ電子が移るときにエネルギーが必要である。これを浅いトラップという形で置き換えてよい。高分子は分子の集合である結晶と非結晶からなっているが，結晶内や非結晶内に電子を捕える性質をもつものが形成されるのは結晶化の自由エネルギーから考えても自然である。

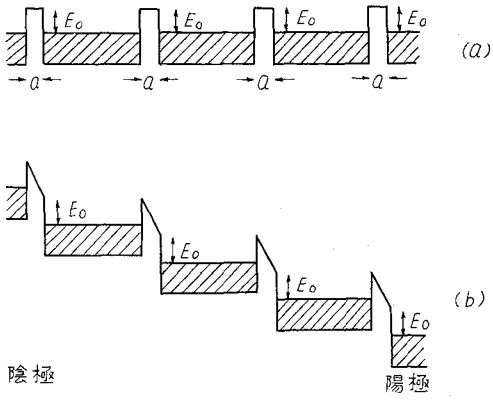


図2.6 ポテンシャル函によるホッピング模型
(a) 電界零のとき
(b) 電界印加のとき

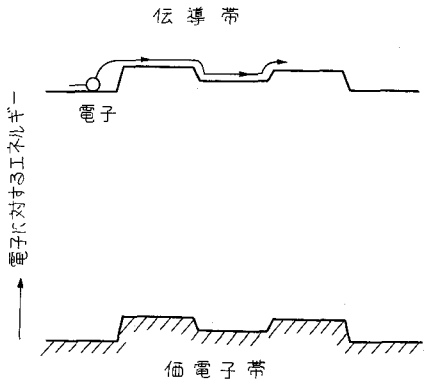


図2.7 部分的（例えば分子内）にエネルギー帯モデルが成立している場合のエネルギー図，電子が走行するときには，ポテンシャル障壁を越えなければならない。

その中に深いトラップがある。それをエネルギー帯で示せば，図2.8のようになる。

2.2.4 空間電荷効果

Rose が初めに示唆した[23]ように，自由荷電担体の定常状態擬フェルミ準位ζに対する相対的位置によって，トラップを分類すると便利である。それよりkT以下の場合は深いトラップ，それよりkT以上の場合は浅いトラップである。浅い準位がある場合には電流は

$$I = I_0 F \qquad (2.14)$$

で与えられる。但し，I_0：トラップがない場合の空間電荷制限電流（space charge limited current，略してSCLC），F：1以下の常数である。I_0 は Mott と Gurney が求めた[17]。熱平衡で自由電荷が不在，欠陥が皆無，拡散が無い事を仮定して，ポアソンの方程式を解くと，$VJ=0$，E（陰極）$=0$として，

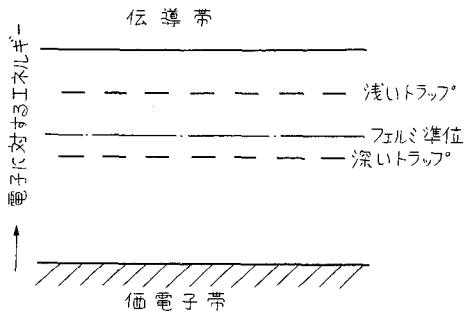


図2・8　高分子材料に対する単純化したエルギー図

$$I_0 = \varepsilon\,\varepsilon_0\,\mu V^2 \delta \qquad (2.15)$$

が得られる。但し，V：印加電圧，δ：試料の形状で決まる常数である。従って

$$I = \varepsilon\,\varepsilon_0\,\mu V^2\,\delta F \qquad (2.16)$$

平板電極構造の場合には $\delta = 9S/8d^3$ である。（S：面積，d：試料厚さ）

従って，電流密度 J は

$$J = \frac{\varepsilon\,\varepsilon_0\,\mu V^2}{d^3} \cdot F \qquad (2.17)$$

となる。トラップが場所的に均一の場合は $F=\Theta$ となる。浅いトラップが存在する場合

$$F = \Theta = \frac{n}{n_t} = \frac{N_c}{N_t}\,exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \qquad (2.18)$$

（n：伝導電子濃度，n_t：捕獲電子濃度）が得られる[16]。

電極から注入された電子によって，トラップが埋められると $\Theta=1$ となり，それを満足する電圧 V_{TFL} 以上になるとチャイルド則に従う。実際には図2.9に示すような Lampert の三角形の中にV－I特性が存在する[16]。従って，V－I特性はオームの法則が成立する領域，2乗則の成立する領域およびトラップが埋って電流が急増し再び2乗則（チャイルド則）が成立する領域からなっている。トラップの深さが浅くなるか，あるいは温度が上昇すると三角形の中の2乗則はチャイルド則の方に近ずく傾向にある。トラップのない場合とトラップのある場合の電流の交点に対する電圧 V_c およびトラップが全て埋まる電圧 V_{TFL} は

$$V_c = \frac{e\,a^2}{2\,\varepsilon}\,n \qquad (2.19)$$

$$V_{TFL} = \frac{e\,a^2}{2\,\varepsilon}\,N_t \qquad (2.20)$$

で与えられる。V_{TFL} からトラップ濃度，V_c からは伝導電子の数が求まる。n は直流の電気伝導

では求めることが出来ないが，パルス技術をつかうと trap－free の状態の電流を観測することが出来るので，求められる。

2.2.5 Poole－Frenkel 効果と Schottky 効果

Poole－Frenkel 効果は field－assisted thermal ionization とも呼ばれ電界でクーロン・ポテンシャル障壁を逓減させることによって準位からの電子の熱的電離確率を増加させる効果である。その様子を図2.10 に示す。Poole－Frenkel 効果が現われるためにはトラップ準位が正に荷電していなければならない。すなわち，空のとき正荷電で電子を捕えていると中性である必要がある。

周知の Schottky 効果は電極のイメージ力と金属－絶縁体界面の電界との相互作用によって金属－絶縁体間障壁が減少する効果であるが，Poole－Frenkel 効果はこれと物理的に同一である。ポテンシャル障壁の減少分を△ϕとすれば，Poole－Frenkel 効果では

$$\triangle\phi_{PF}=\left(\frac{e^3}{\pi\varepsilon_0\varepsilon}\right)^{1/2}E^{1/2}\equiv\beta_P F^{1/2} \qquad (2.21)$$

Schottky 効果では

$$\triangle\phi_S=\beta_S F^{1/2}=\frac{1}{2}\beta_P F^{1/2} \qquad (2.22)$$

（但し F：電界強度）

導電率の形はそれぞれ

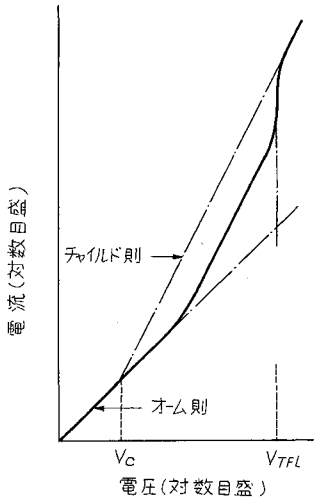


図2.9 浅いトラップのある場合の電圧－電流特性（太線）
V_{TFL} ：トラップが全て埋まる電圧，この電圧でチャイルド則の合致する。
V_c ：トラップのない場合とトラップのある場合の電流の交点に対する電圧

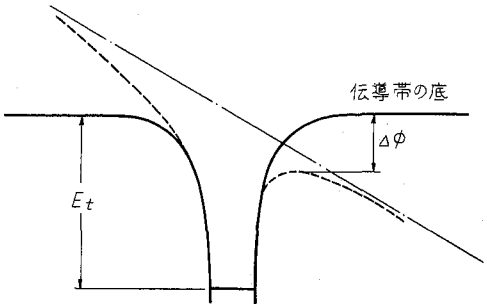


図2.10 Poole－Frenkel 効果の機構
直線：電界のない場合のクーロン障壁
点線：障壁に対する電界の効果
鎖線：電圧

$$\sigma_{PF} = \sigma_0 \ exp\,(\ \beta_P F^{1/2}/kT\ )$$

$$\sigma_S \ = \sigma_0 \ exp\,(\ \beta_S F^{1/2}/kT\ )$$

$$(\ 2.23\ )$$

この両者の形は酷似しているが，Poole−Frenkel 導電率は伝導過程が bulk−limitedのとき，Schottky 導電率は electrode−limited のときのものである。

(イ) 浅いドナーと深いトラップがある場合の計算

エネルギー・ダイヤグラムを図2.11とする。

$$(\ E_c - E_t\ ) = (\ E_c - E_t\ )_0 - \beta_P\sqrt{F}$$

$$(\ 2.24\ )$$

$$n = N_c\, exp\,(-\frac{E_c-\zeta}{kT})\ (\ 2.25\ )$$

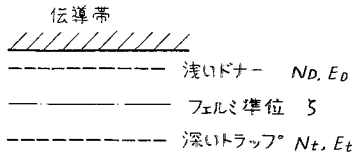
$$n_t = \frac{N_t}{1+exp\,(\frac{E_t-\zeta}{kT})}\ (\ 2.26\ )$$

$$N_D \doteqdot n_t \qquad (\ 2.27\ )$$

$(\ E_c - E_t\ )$，$(\ E_c - E_t\ )_0$：それぞれ電場のあるときとないときの伝導帯とトラップのエネルギー差，n：伝導電子濃度，N_c：伝導帯の有効状態密度，n_t：トラップに存在する電子濃度，N_t：トラップ濃度，N_D：ドナー濃度

$$\sigma_P = e\mu N_c(\frac{N_D}{N_t - N_D})exp$$

$$(-\frac{E_c - E_t}{kT})\ exp\,(\beta_p F^{1/2}/kT\ ) \qquad (\ 2.28\ )$$



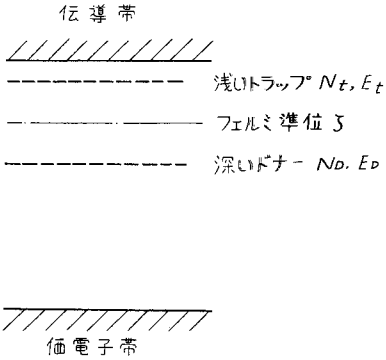
$N_D \gg N_t$ のとき　$\zeta = E_D + kT\ln(N_D/N_t)$

$N_D \simeq N_t$ のとき　$\zeta = E_D + kT\ln(\frac{N_D-N_t}{N_t})$; $N_D > N_t$

$\zeta = E_t + kT\ln(\frac{N_t}{N_t-N_D})$; $N_D < N_t$

$N_t \gg N_D$ のとき　$\zeta = E_t - kT\ln(N_t/N_D)$

図2.11 浅いドナーと深いトラップがある場合のエネルギー・ダイヤグラム



$N_D \gg N_t$ のとき　$\zeta = E_D + kT\ln(N_D/N_t)$

$N_D \simeq N_t$ のとき　$\zeta = \frac{1}{2}(E_D+E_t) - \frac{1}{2}kT\ln N_t/N_D$

$N_D \ll N_t$ のとき　$\zeta = E_D - kT\ln(N_t/N_D)$

図2.12 浅いトラップと深いドナーがある場合のエネルギー・ダイヤグラム

(ロ) 深いドナーと浅いトラップからなる場合

エネルギー・ダイヤグラムを図2.12 のように選ぶと同様の方程式から

$$\sigma_P = e\mu N_c\sqrt{\frac{N_D}{N_t}}\ exp\,(\frac{E_c-(\ E_D+E_t\ )/2}{kT})\ \ exp\,(\beta_p F^{1/2}/2\,kT\ ) \qquad (\ 2.29\ )$$

トラップがなくて深いドナーだけの場合は

$$\sigma_P = e\mu\sqrt{N_c N_D}\ exp\left(-\frac{E_c - E_D}{2kT}\right)\ exp\left(\beta F^{1/2}/2\,kT\right) \qquad (2.30)$$

である。

2.3 実験方法及び試料

実験はポリカーボネートとポリエチレンのフィルムを用いた。厚さは 20～100ミクロンの程度である。その一覧表を表 2.3 に示す。フィルムには真空中にてその表面に金蒸着を行なって，主電極及び

表2.3 試 料 表

ポリカーボネート	
商品名及び処理条件	厚さ
マクロホールKG[1]（非照射）	40 ミクロン
〃 （10 Mrad 照射）	40 ミクロン
マクロホールG[2] （非照射）	40 ミクロン
〃 （10 Mrad 照射）	40 ミクロン
パンライト非延伸[3] （非照射）	110，205 ミクロン
〃 （10 Mrad 照射）	100 ミクロン
パンライト延伸[3] （非照射）	55 ミクロン
〃 （10 Mrad 照射）	65 ミクロン
ユーピロン[4] （非照射）	40 ミクロン
(1)(2)(3) の結晶化度の比は 25 ： 3 ： 1，(4)は(3)程度	

ポリエチレン					
商品名	厚さ（ミクロン）	密度（g/cc）	メルト・インデックス(g/10min)	分子量	軟化点（℃）
ショーレックス 5008	20 40	0.950	0.8	8.0×10^4	123
ハイゼックス	10 ～ 40	0.960	3.5	4.5×10^4	127
スミカセンF 205－1	40	0.924	2.0	——	95
ミラソンNeo 23 H	36	0.923	3.2	——	91
ユカロンEF－30	35	0.920	1.0	——	——

ガード電極を作成した。試料の形及び測定回路は図 2.15 に示す。円電極の有効半径は 5mmφ 又は 10mmφ である。電流の測定は油（シリコン油）又は真空中にて行なった。油中測定は図 2.14 又はそれに準ずるもの，真空実験は図 2.15 に示すもので行なった。電源は電池とコッククロフト式の安定化電源を用いた。コッククロフト式直流電源を用いた場合の実験装置のブロック図を図 2.16 に示す。

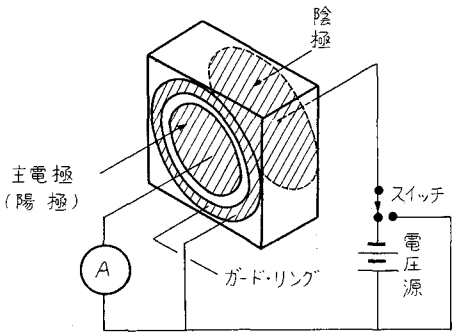


図2.13　試料形状及び測定回路

2.4　電子線照射によるポリエチレン及びポリカーボネートの物質構造変化

ポリカーボネート試料は，工業的規模で最も大く生産されているポリビスフェノールAカーボネート[48]を用いた。それぞれの試料に真空度 0.1mmHg 中で電子線を 10Mrad の吸収線量まで照射を行なった。マクロホールは溶剤溶融法で製造されたものであり，着色が施してある。一方パンライトは加熱溶融法で製造されたもので，無色透明である。結晶化度については絶対値は不明であるが，X線回折測定からマクロホールKGの結晶化度はマクロホールの約8倍，パンライトの約 25 倍である。電子線 10Mrad程度の照射では結晶化度

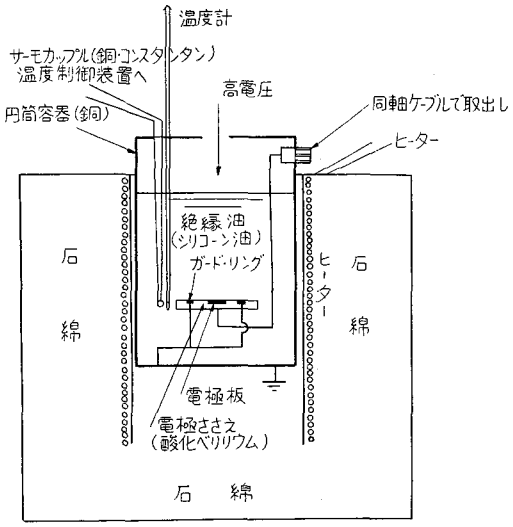


図2.14　油中実験装置

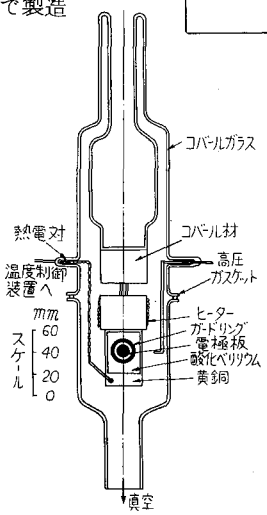


図2.15　真空中実験容器

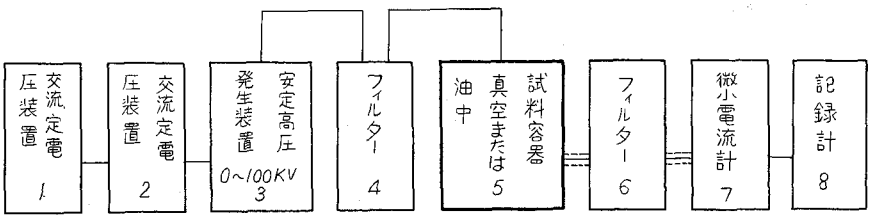


図2.16　実験装置の説明図

は不変で，赤外線吸収曲線からは照射による構造変化は検出されなかった。ユーピロンについて電子線 100Mrad の照射では赤外線吸収曲線は照射前後で不変であるが，機械的に脆くなることが分った。ポリカーボネートは放射劣断型に属しているといわれている。

ポリエチレンはポリカーボネートとちがって放射線架橋型高分子である[42]。ポリエチレン膜に真空中（ 10^{-3} Torr.）で電子線照射を行なうと，試料は照射の吸収量が増加するに従ってコハク色に着色していく。照射した試料の赤外線吸収スペクトルの顕著な変化は図 2.17 に示すように，末端ビニルの存在するものは照射量の増加と共に急激に減少し，トランスビニレンの吸収が増大の傾向を示すことである。トランスビニレンの生成は末端ビニルの有無に無関係である。さらに，真空中にて照射し，真空中から空気中にとり出した時には観測されなかった 1715 cm^{-1} 付近のカルボニル基の吸収が，数日中に図 2.17 に示すようになる。これは照射後常温にて生存する遊離基と空気中から拡散した酸素との結合であろう。そこで 100Mrad 照射後そのまま真空中で 110℃ 2時間焼鈍を行なったのち空気中に数日放置して測定したがやはりまだカルボニル基の吸収がみられる。もちろん，真空中での焼鈍直後にはその吸収はみられなかった。また，空気中にて 100Mrad 照射して測定したところ大きな吸収がみられた。なお，空気中照射，真空照射さらに空気中放置に関係なく，末端ビニル基，トランスビニレン基の生成消滅は電子線吸収量によって決っている。ここで述べたいことは，電子線照射により二重結合の数が増大しているということである。

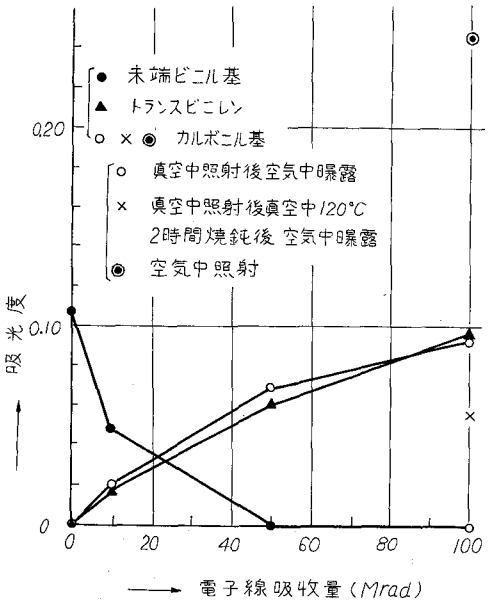


図2.17　ポリエチレンの赤外吸光度に対する電子線照射効果

2.5　ポリカーボネートの電気伝導

絶縁物に直流電圧を印加すると，変位電流のほかに吸収電流と呼ばれる電流が長時間流れる。この電流の原因は未だ明確ではないが，ある程度の時間が経過すると一定の電流値に落ちつく。その電流値を真の漏洩電流とする。定常状態に達するのは温度が高いほど，又は印加電圧が大きければ大きいほど早い。ここでは，電流を記録計で記録してほぼ電流が落ちついた時の値をとっている。実際，実験の電流値は 10 分ないし 20 分値である。1000～3000V で常温測定の場合は 30 分値を選んだ。このようにして求めた電流値を電流密度に換算して，電界に対してプロットしたのが図 2.18，2.19 2.20，2.21，2.22，2.23 である。これらの図から分るように，電流密度－電界特性（J－F特性）はオームの法則に従う領域と，オームの法則からずれる領域（第2領域）の2つに分けることが出来る。

図 2.18 は結晶化度の異なるポリカーボネートのJ－F特性の比較である。低温側（20℃）では結晶化度の大きいマクロホールKGの方が第2領域での電流の急増度が大きく，絶縁破壊付近では電流密度の絶対値が大きい。高温側（100℃）では結晶化度の小さい方が，急増度が大きくなり，高電界になるに従って電流の絶対値も大きくなる。低電界における電流の活性エネルギーは結晶化度が高い方が大きな値を示している。そのことから考えると，フェルミ準位の位置，言い換えればトラップ準

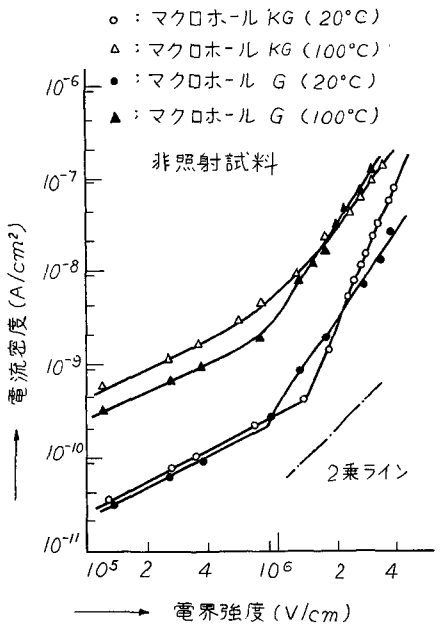


図2.18　マクロホールのJ－F特性（結晶化度の異なる試料の比較）

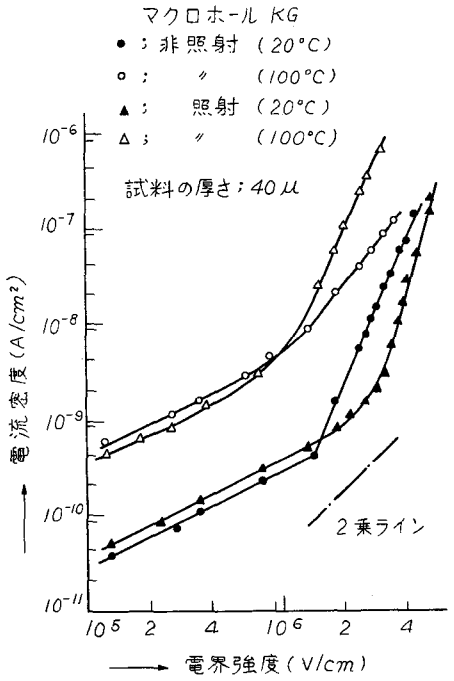


図2.19　マクロホール KGのJ－F特性（電子線照射効果）

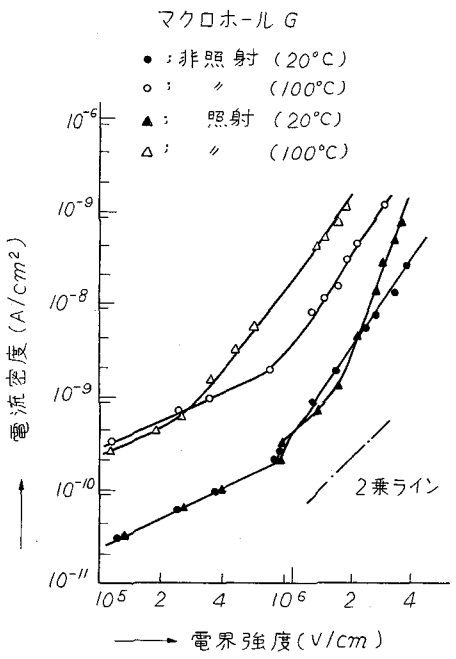


図2.20 マクロホールGのJ−F特性
（電子線照射効果）

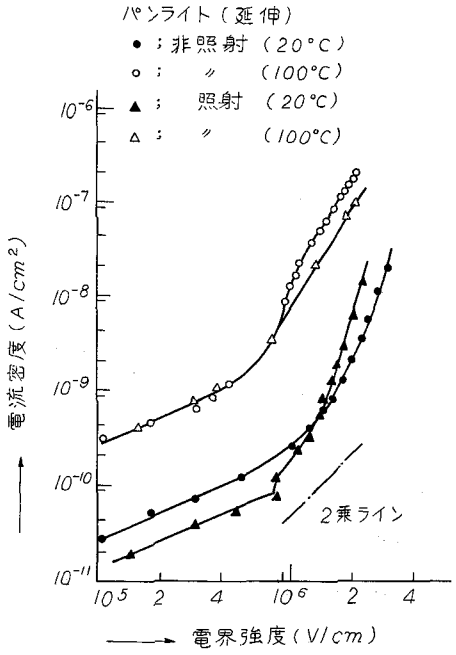


図2.21 パンライト（延伸）のJ−F特性
（電子線照射効果）

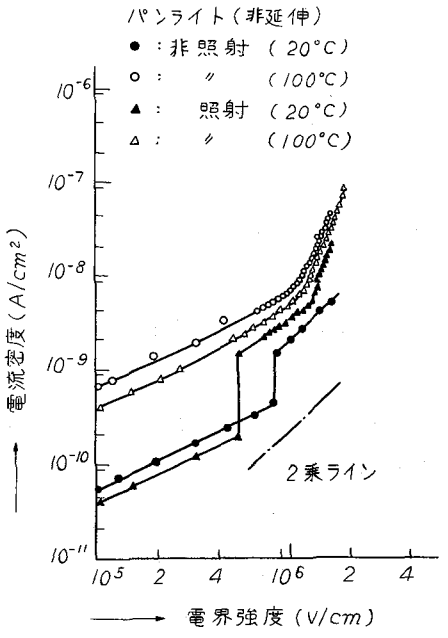


図2.22 パンライト（非延伸）のJ−F特性
（電子線照射効果）

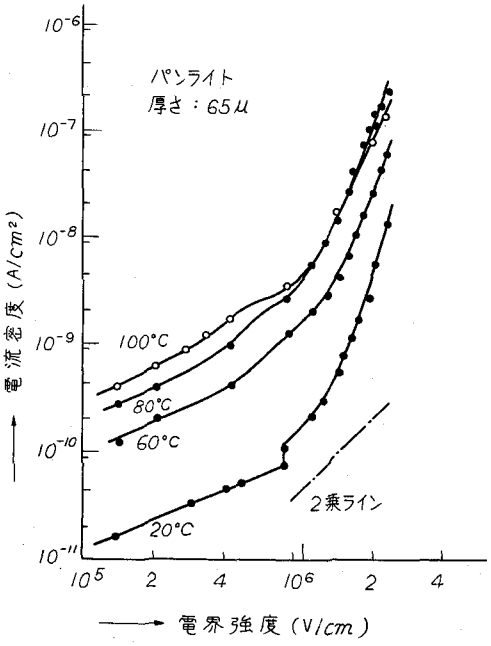


図2.23 パンライト（延伸，照射）のJ−F特性 （温度効果）

位のエネルギー深さと濃度に関係していると推測される。

図2.19～図2.22は各種ポリカーボネート試料の電子線照射前後のJ－F特性である。低電界での導電率には電子線照射の影響はほとんどないようである。電流の活性エネルギーもほとんど変らない。結晶化度の高いマクロホールKGでは照射前に電流の活性化エネルギーは他に比べて大きかったが，照射後，他の試料の値にほぼ合致するようになる。一方，高電界における急増度は，常温において，マクロホールもパンライトも，照射後大きくなり，破壊直前の高電界では電流の絶対値が大きい。100℃においても同様の傾向がみられる。

絶縁破壊前の電流の大きさに対する結晶化度および電子線照射の効果の温度特性は，後章で述べる直流絶縁破壊値と全く対応していることが分った。

常温でのJ－F特性において，非照射マクロホールKGおよびGでは，オームの法則領域から2乗則領域がみられず電流は急増するが，照射試料では第2領域の低電界側に2乗則領域がみられる。又，照射マクロホールGではオーム則領域と2乗則領域の間に小さな跳躍がみられる。パンライトでは2乗則領域がみられ，延伸パンライトでは照射すると跳躍が現われ，非照射で跳躍のみられる非延伸パンライトでは照射後跳躍が大きくなっている。どの試料においても温度を上げるとこの跳躍がなくなる。その効果を図2.23に明示する。ここでいう電流の跳躍は，ある印加電圧になると2つの電流値の間を数十秒のオーダで往復する現象で，それ以上の電圧になると一定の電流値が得られる。この不安定の現象を示す電圧は試料によって異なるが，同一試料で数百ボルトの幅があることが分った。実験は1,000 Vステップで電圧を上昇させているので，データはその電圧幅内のある電圧値に対する2つの電流値を表わしていることになる。この現象の生ずる原因には，試料の表面（金属－絶縁物界面）のポテンシャル障壁の破壊や空間電荷効果に起因するbulkの性質などが考えられるが，不明である。結晶化度はパンライトと同じ程度であるユーピロンについては，跳躍現象はみられず，図2.24に示すような特性を示す。跳躍現象を除いては，これまでのべた現象は同様に起っている。

温度効果に対しての一般的傾向は，温度が上昇すると，電流の急増がより低電界から始まることであり，2乗則領域を持っている場合には，その領域が低電界側にずれることである。2乗則領域が温度の上昇と共に低電界側にずれるのはLampert流の空間電荷制限電流を考えると定性的に理解出来る。

ポリカーボネートでは今まで述べて来たように，低電界（常温で10^5 V/cmの電界領域）でJ－F特性はオームの法則に従っている。このことは，伝導準位に伝導担体が存在することを示している。しかもその電流の活性化エネルギーが分子の電離エネルギーないしはエネルギー帯幅（5～7 eV）よりもはるかに小さいことは，価電子のほかに荷電担体を供給する源（準位）が存在することを表わしている。この担体を電子と仮定すると準位はドナーとなる。又，一方，絶縁物には電子トラップが存在していることは種々の実験報告から明白である。ポリカーボネートのJ－F特性はオーム則領域と第2領域に分けられるが，2つの電界領域で2種の準位が重要な働きをしている。

はじめに，オーム則領域では，電流はある活性化エネルギーをもっており，その値は0.3～0.5

eV である。担体の移動に対する活性化エネルギーを無視するような，浅い準位のモデルを想定して，活性化エネルギーが，担体の伝導準位への活性によるものだと考えると，この活性化エネルギーはドナーとトラップなる２種の準位の濃度エネルギー準位および測定温度すなわちフェルミ準位に関係している値である。マクロホールKGおよび非延伸パンライトでは，電流のみかけの活性化エネルギーが電子線照射によって小さくなり，マクロホールGおよび延伸パンライトでは変らない。すなわち，照射によって，みかけの活性化エネルギーが0.3 eV 近傍に近ずくことを示している。

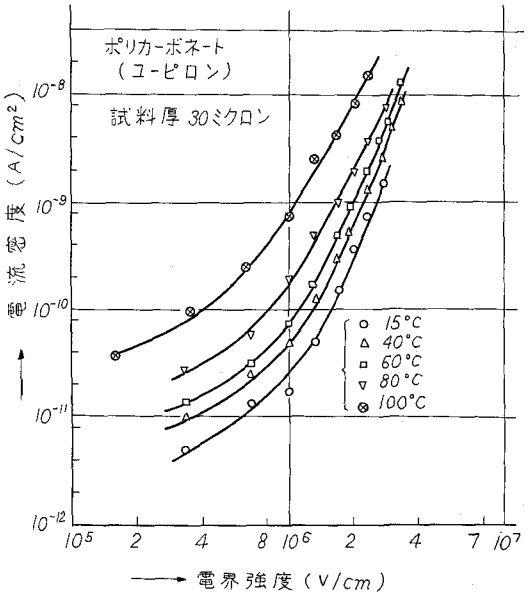


図2.24　ポリカーボネートのJ−F特性

第２領域においてはそれらの準位がなんらかの影響を及ぼしている証拠がある。すなわち，ドナーやトラップの濃度に関係のありそうな結晶化度や電子線照射効果が，第２領域で電流密度の電界強度に対する増加の程度を決定しているようである。従って，なんらかの形でこれらの準位が，この領域での電気伝導現象に関係しているとすれば，次の説明が可能である。

(i)　空間電荷効果

(ii)　Poole−Frenkel 効果

(iii)　電子なだれ現象

(iv)　電極からの Schottky 放出

(v)　電界放出

電界放出は 10^7 V／cm　以上で起る現象である。絶縁物では電極近傍の電界は空間電荷で緩和されるのが一般的であるため，たかだか平均電界であろう。従って，この効果は考慮外である。他の材料などの実験データとも比較して，測定電流は bulk の性質によって決まると考えられるので，電極からの Schottky 放出も除外できる。常温以上においては絶縁破壊の実験からも電子なだれ現象が起ることは否定的である。従って，空間電荷効果と Poole−Frenkel 効果が残る。

絶縁物においては熱平衡における伝導電子濃度が小さくて，且つみかけ上の担体易動度も小さいので，少しの電荷の注入があっても，荷電中性が破られて，試料は帯電する。これは，電荷が伝導準位やトラップに蓄積される効果と考えてよい。ポリカーボネートにおいても電流が電圧の２乗に比例する場合がみられ，空間電荷制限電流が流れていると考えられるが，トラップのある場合の Lampert

の理論にそのまま合致するとは言えない。2乗則領域のみられる電界ないしは電流の急増が起る電界を 10^4，10^5，10^6 V/cm とすると，表2.4に示すような濃度のトラップが存在することになる。この程度の濃度のトラップは当然存在しているであろうし，又，少なすぎるかも知れない。Lampert の理論においてもトラップが満たされると，電流が急増することを予想しているが，ポリカーボネートの場合，トラップ充満の結果，電流が急増しているとは考え難い。電流が急増して，さらに高い電圧でチャイルド則に従わず，電圧の増加と共に急峻に電流が増大する領域において，導電率（J/F）の対数は電界強度の1/2に比例している。このことは，Schottky 型の電流が流れる事を表わしているが，これらの電流は bulk−control 型であるため，Poole−Frenkel 効果がもっともらしいと結論出来る。

表2.4　Lampert の理論からのトラップ濃度の計算値

	ポリエチレン	ポリカーボネート
V_c (V/cm)	N_t (cm^{-3})	N_t (cm^{-3})
10^4	6.4×10^{13}	8.5×10^{13}
10^5	6.4×10^{14}	8.5×10^{14}
10^6	6.4×10^{15}	8.5×10^{15}

2.6　ポリエチレンの電気伝導

高抵抗物質の中を流れる電流を真に測定しているかどうかを確かめるために予備実験として，電極面積，試料厚，含有巨視的欠陥等の測定電流に及ぼす効果を調べ，さらに真空中測定と油中測定との比較を行なった。

図 2.25 に代表的に示すように電極面積の異なる2つの試料について実験したところ，電極面積の大きい試料は電流の絶対値が大きく出ている。電極面積の比は4であるから，ほぼそれに対応したデータが得られていることになる。図2.26 に示すように厚さ 20 ミクロンの試料と 40 ミクロンの試料のV−I特性の比較から，薄い方が大きな電流値を示している。厚さと電流値の関係は，この実験データでは，オーム則領域が測定されていないので比例関係にはならない。電流は電圧の2乗に比例している領域では，空間電荷制限電流が流れているとすれば

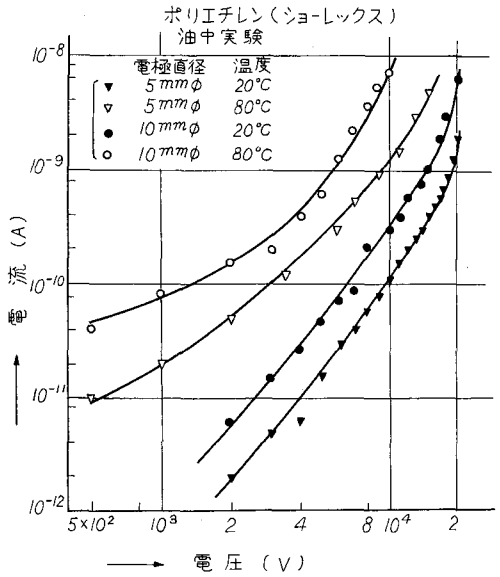


図2.25　V−I 特性の電極面積効果

理論的には試料厚の3乗に比例するが，この場合はファクターは8となり，ほぼ実験データと合致している。図2.27に示すデータは一見して巨視的欠陥があると思われる試料と均一な膜との比較である。巨視的欠陥があるというのは，測定する試料面に40ミクロンよりも薄いところが多数あるという事である。空間電荷制限電流が流れるとし，試料厚の1/5の厚さのところが全体の1/10を占めているとすれば電流値は理論的に均一試料の約13倍となる。データからも分るように巨視的欠陥がある試料の電流は均一なものの10数倍である。

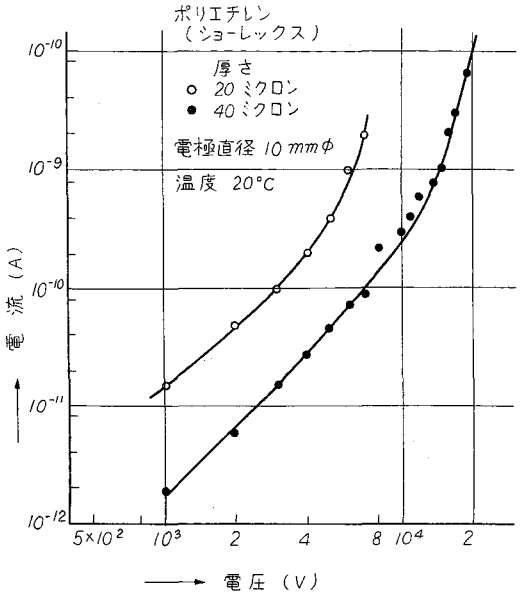


図2.26　V－I 特性の試料厚さ効果

今まで述べて来た予備的実験は全てシリコン油中で行なったものであるが，油の電気伝導の要素を完全にぬぐい去ることは出来ない。そこで，5×10^{-6}mmHgの真空中で実験を行った結果と比較したところ，温度40℃では実験誤差の範囲で，油中と真空中実験とは合致することが分った。それを図2.28に示す。さらに，高圧印加の電極をガード・リングの外側にセットして実験を行なったが，測定される電流は，今まで得られた電流に比べて無視し得る程度であった。すなわち，ガード電極はその役目を果している。

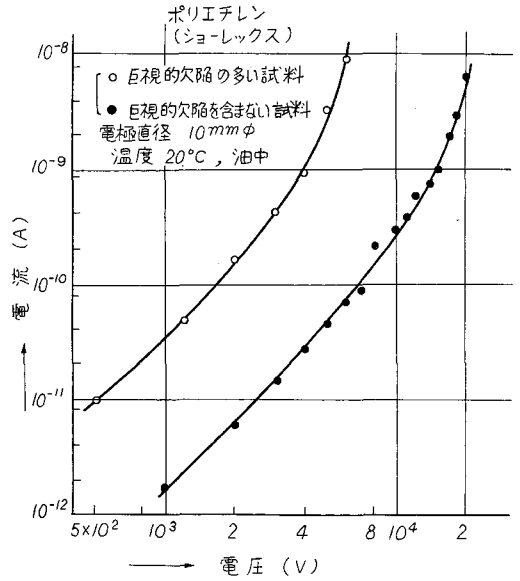


図2.27　V－I 特性に対する試料の巨視的欠陥の効果

以上，測定電流値が電極面積にほぼ比例していること，試料厚の3乗に逆比例していること，巨視的欠陥の影響があること，真空中実験と油中実験が一致すること，同一厚さでもポリカーボネートのV－I特性とは異っていることなどから，この測定法における電流はポリエチレンのbulkを流れる電流であることが判明した。

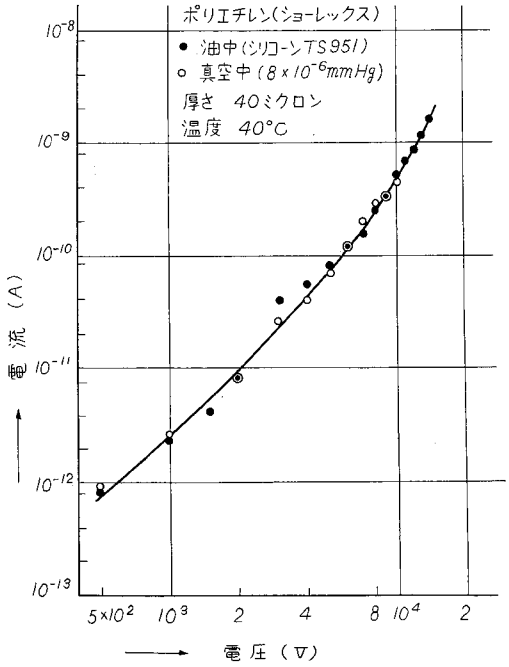


図2.28　油中実験と真空中実験の比較

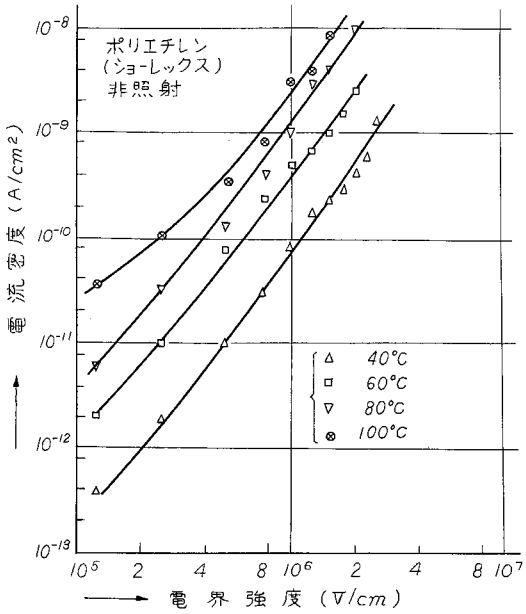


図2.29　ポリエチレン（非照射）のJ−F特性

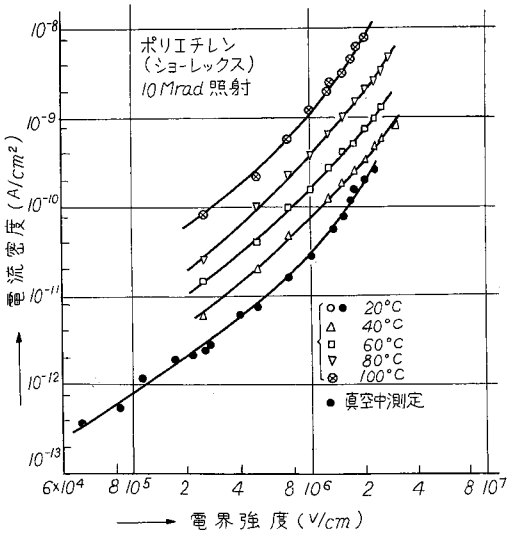


図2.30　ポリエチレン（10Mrad照射）のJ−F特性

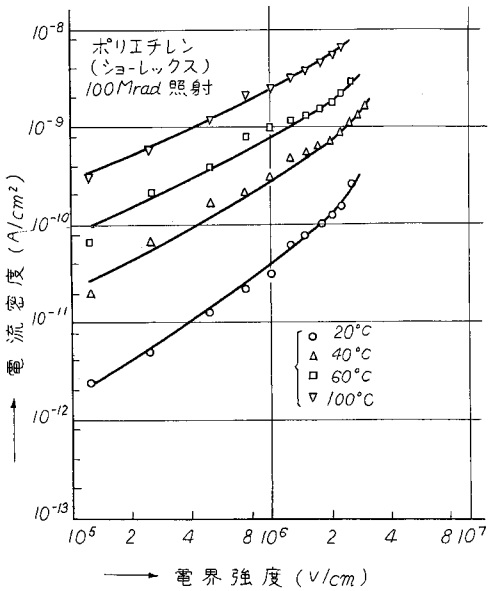


図2.31　ポリエチレン（100Mrad照射）のJ−F特性

さて，図 2.29 に非照射試料の J－F 特性の 1 例を示す。80 ℃以下では 10^5 V/cm印加のときからほぼ電界の 2 乗に比例して電流が増加し，さらに高電界で電流が急増する。温度 100℃において，電界 10^4 V/cm 付近では，電界にほぼ比例しており，電界が増大すると 2 乗に比例し，さらに高電圧では急増している。図 2.30 ，2.31 に 10Mrad 及び 100 Mrad 照射ポリエチレンの J－F 特性の温度効果を示す。

電子線照射を行なった試料についての電気伝導は非照射試料に比べて際だった変化を示す。40 ℃及び 80 ℃における変化の例を 図 2.32 に示す。まず第 1 に注目すべきことは低電界における導電率の変化である。これを照射量を横軸にとってプロットしたのが 図 2.33 である。すなわち，照射量が増大するに従って，導電率が非常に大きく増加している。第 2 は低電界における J－F 特性である。照射前には電流が電界に対して急峻に立ち上っていたのが，電子線照射で緩和されて，100Mrad 照射では 10^5 V/cmの領域でオーム則に従がう傾向を示す。第 3 は電流のみかけの活性化エネルギーの変化である。1,000 V (2.5×10^5 V/cm) 印加した時の非照射，10 Mrad照射および 100Mrad 照射ポリエチレンの電流を温度の逆数の函数としてプロットすると，図 2.34 のようになり，その勾配は電流のみかけの活性化エネルギーを与える。電子線吸収線量を横軸にとって

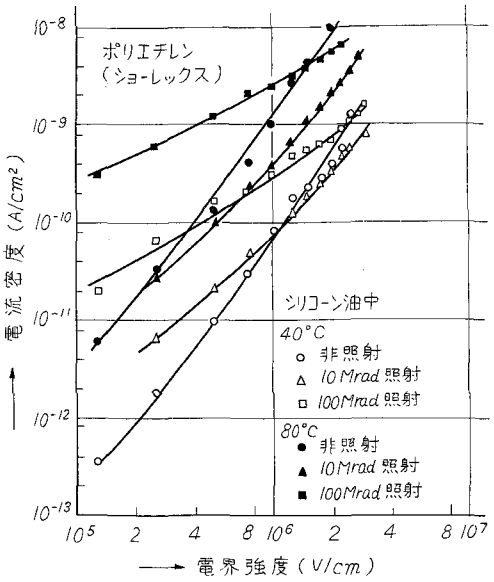


図2.32　ポリエチレンの J－F 特性に対する電子線照射効果

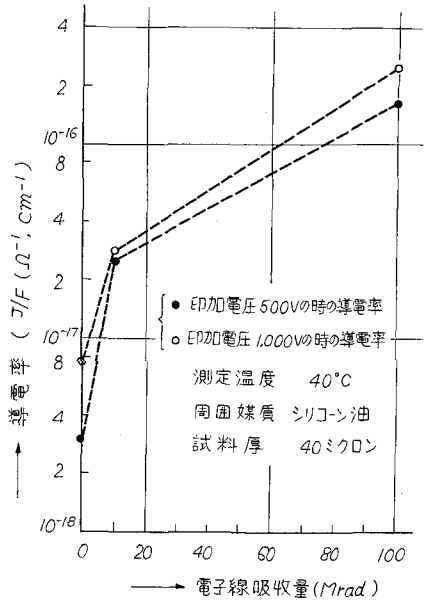


図2.33　ポリエチレンの導電率に対する電子線照射効果

みかけの活性化エネルギーに対する電子線照射効果を示すと図 2.35となる。非照射で 0.65 eV であったものが，10Mrad 照射すると 0.34 eV となり，さらに照射して 100Mrad になると 0.55 eV と再び大きくなる。第4に，高電界における電流の急増度は電子線照射をすると緩和される傾向にある。図 2.35 に真空中 25℃で測定したデータを示す。今まで述べて来たと同様の現象がみられる。

ポリエチレンに電子線照射を行なって起る性質変化をまとめると以下の如くである。

(i) 二重結合の濃度が増加する。

(ii) 分子間架橋が起る。

(iii) 導電率が照射と共に増大すると同時に，オーム則領域が高電界側に伸びる。

(iv) 電流の活性化エネルギーが照射によって変化する。

(v) 電流が急増する高電界領域で，電子線照射によって，電流急増度が緩和される。

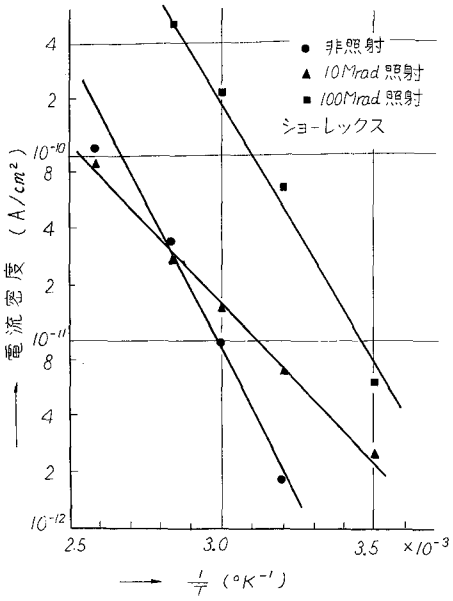


図2.34　1000V（2.5×10⁵ V/cm）印加時の電流の温度依存性に対する電子線照射効果

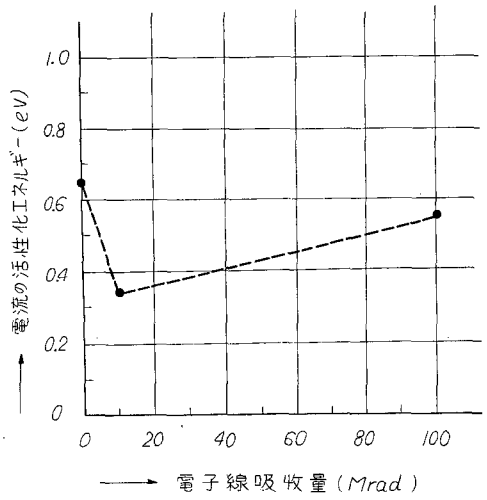


図2.35　電圧 1000V（電界 2.50×10⁵ V/cm）印加時の電流のみかけの活性化エネルギーに対する電子線照射効果

二重結合が照射によって生成されるということは，比較的大きな波動函数をもつ π電子すなわち比較的自由な電子が導入されたということである。これはドナー生成との関連の可能性があり，導電率の増大と関連するものと考えられる。架橋が起ると伝導帯よりエネルギーの低いところに，トラップが形成される可能性がある。又，電子線照射で導入された非常に安定な遊離基がドナーやトラップの働きをすることも考えられる。以上，電気特性の変化からはドナーとトラップの導入が要請されるが，照射による構造変化からも妥当というべきであろう。オーム則領域と2乗則領域の電界範囲が照射で相対的に変化することは，照射により伝

導電子が増加したと考えれば充分である。何故ならば，これは伝導電子濃度とトラップ濃度の比で決まるものだからである。

2.7 Schottky 型電子放出による解析

ポリカーボネートとポリエチレンについて共通して言えることは，電界の大きさによって，オーム則領域，2乗則領域および電流急増領域の3つの領域が存在するということである。高電界における電界に対する電流の急峻な立ち上り現象に関しては，導伝率の対数と電界の1/2乗との関係を求めると，ほぼ直線にのることから考えて，Schottky 型放出の電流が流れているとして解析を行なう。

2.7.1 log(J/F)−√F 特性

(2.23)式に従ってデータを整理すると，ポリカーボネートについては図2.37，2.38，2.39，2.40，2.41，2.42，2.43のようになる。マクロホールKGではオーム則から直接急増領域に移っているが，電子線を照射すると遷移領域が現われ，さらに高電界で急増領域に移っている。この遷移領域はJ−F特性から考えるとJがF²に比例している領域である。マクロホールGでは，KGよりも結晶化度が悪いためか，少し遷移領域(2乗則領域)がみられ，電子線照射をするとその領域がひろがる。パンライトにおいても同様なことが言える。ポリカーボネートの全てにおいて，急増割合は温度が上るに従って小さくなっていることが分る。パルス電圧(パルス巾200μsec)を印加して，漏洩電流(伝導電流)を測定し

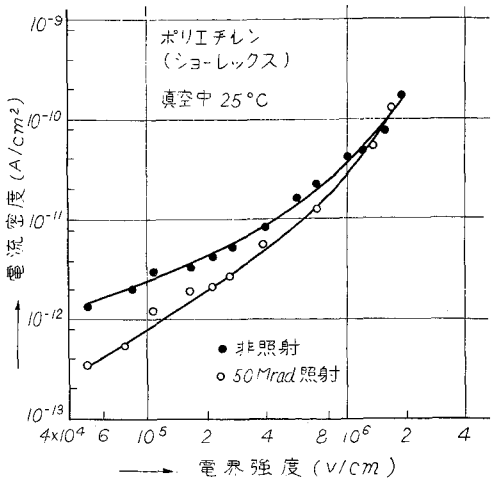


図2.36 真空中で測定したJ−F特性

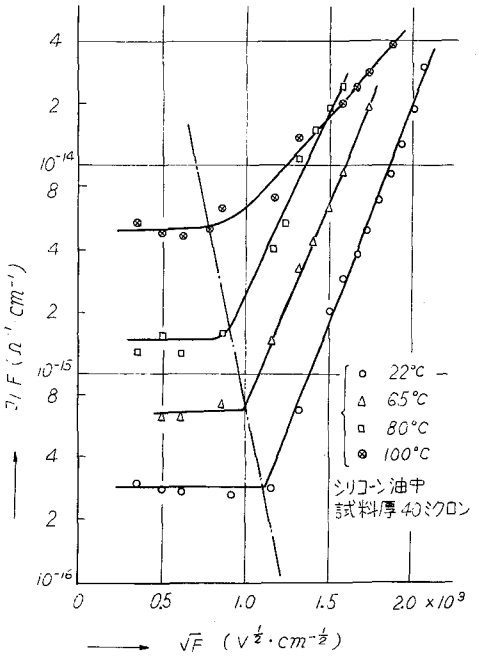


図2.37 (J/F)−√F特性(マクロホールKG非照射)

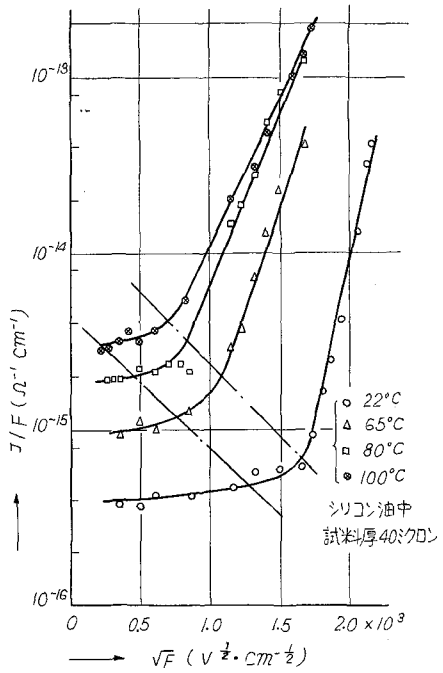


図2.38　(J／F)－$\sqrt{F}$特性（マクロホール KG 照射 10 Mrad ）

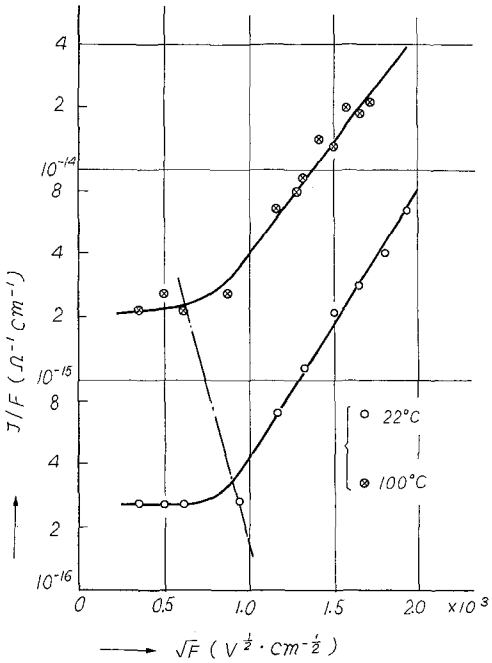


図2.39　(J／F)－$\sqrt{F}$特性（マクロホール G非照射）

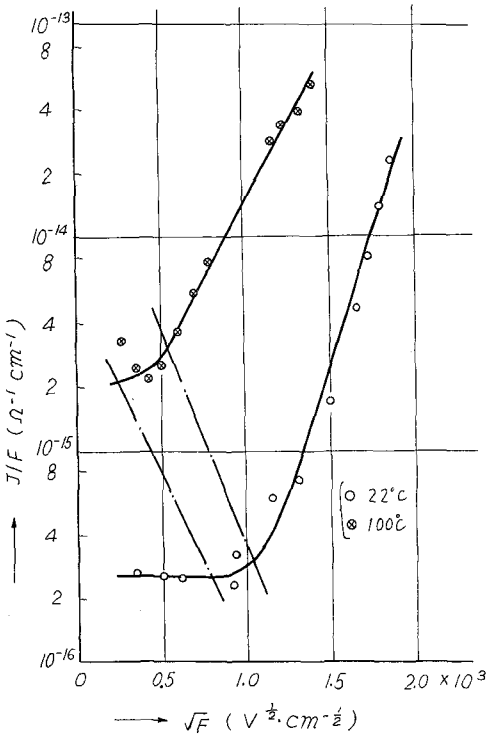


図2.40　(J／F)－$\sqrt{F}$特性（マクロホール G照射 10Mrad ）

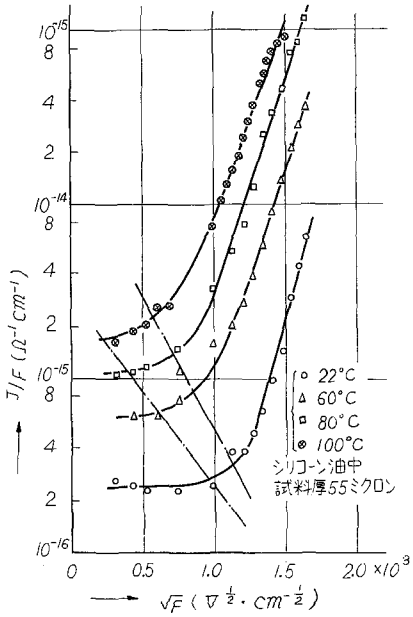


図2.41　(J／F)－$\sqrt{F}$特性（パンライト延伸非照射）

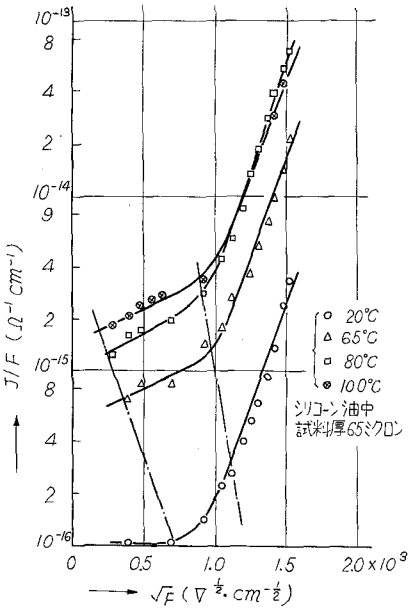


図2.42　(J／F)－$\sqrt{F}$特性（パンライト延伸，照射10Mrad）

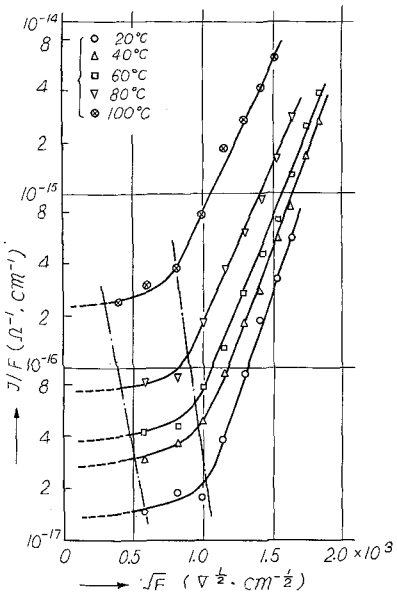


図2.43　(J／F)－$\sqrt{F}$特性（ユーピロン非照射）

たデータを図2.44に示す。導電率の絶対値は数オーダ異なるが，増加の勾配は酷似していることが分る。直流の場合より低電界から急増が始まっている。

ポリエチレンについての(J／F)－$\sqrt{F}$特性を図2.45，図2.46，図2.47に示す。非照射ポリエチレンでは低電界から急峻に立ち上って100℃を除いては空間電荷の影響が観測されていない。10 Mrad 照射すると2乗則領域が広い電界範囲で観測出来るようになる。100Mrad 照射するとオーム則領域が高電界側まで伸びて来ている。それと共に，2乗則領域が高電界側にシフトするため，常温を除いては急増領域が観測されていない。マイカにおいても同様の効果がみられる。40ミクロン厚のマイカについて実験した結果を図2.48に示す。オーム則領域は観測されていないが，2乗則領域を経て急増領域に入っている。急増領域に入る電界はポリエチレンおよびポリカーボネートよりも小さいが，その勾配は同様な値である。

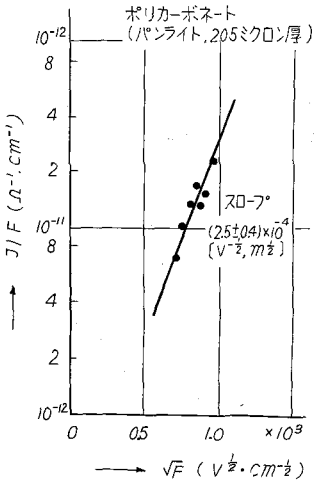


図2.44　パルス電圧印加による(J／F)－$\sqrt{F}$特性（パンライト205ミクロン厚）

ポリエチレンでは，電子線照射によって，低電界

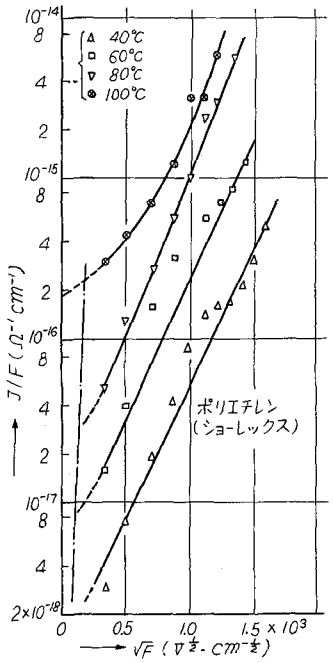


図2.45　(J／F)－$\sqrt{F}$特性
(ポリエチレン非照射)

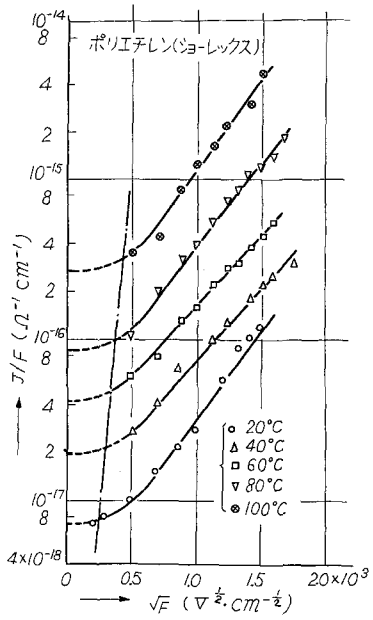


図2.46　(J／F)－$\sqrt{F}$特性
(ポリエチレン10Mrad
照射)

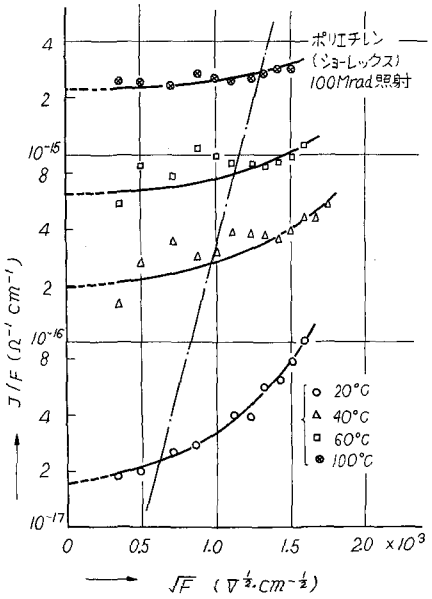


図2.47　100Mrad 照射ポリエチレン
の(J／F)－$\sqrt{F}$特性

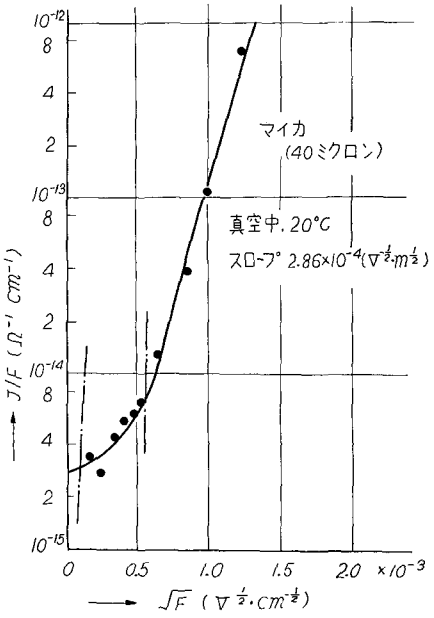


図2.48　マイカの(J／F)－$\sqrt{F}$特性

導電率が増大すると共に，オーム則領域が高電界側にのび，空間電荷の影響が高電界側に及ぶために電流の急増が抑制されるらしい。ポリカーボネートの場合には，低電界導電率は照射によってほとんど変化しないで，空間電荷領域だけが形成しやすくなる。さらに高電界では照射によって急増度を増している（マクロホール）か，あまり変らない（パンライト）ことがポリエチレンとの相違である。

2.7.2 log（J／F）−$\sqrt{F}$特性における勾配の検討

次に log（J／F）−$\sqrt{F}$ 特性の高電界の急増領域における勾配と，Schottky 放出あるいは Poole−Frenkel 効果における勾配の理論値との比較を行なう。その様子をポリカーボネートについて，図 2.49，図 2.50，図 2.51，図 2.52に示す。全てにわたって理論値よりも小さいが，Schottky 型の値に近い。このスロープの温度特性の傾向は理論の示すように温度の逆数に比例する。マクロホールでは電子線を照射すると急増度が増すため Schottky 型の理論値に近ずく傾向にある。マイカについてのスロープは 20 ℃においてパンライト（非照射）の値にほぼ等しい。

ポリエチレンについて，図 2.53に示すように非照射では，スロープはほぼ 2×10^{-4} でポリカーボネートの場合と一致している。スロープの温度に対する傾向はポリカーボネートのときと

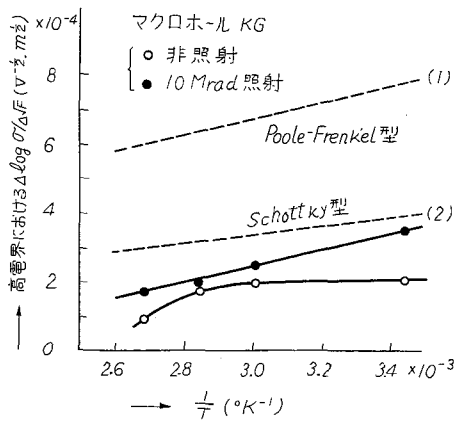


図2.49　log（J／F）−$\sqrt{F}$特性の高電界における勾配と理論値の比較（マクロホールKG）

(1)　0.435（β_p/k）（1／T）

(2)　0.435（$\beta_p/2k$）（1／T）＝ 0.435（β_s/k）（1／T）

$\varepsilon^*=2.90$

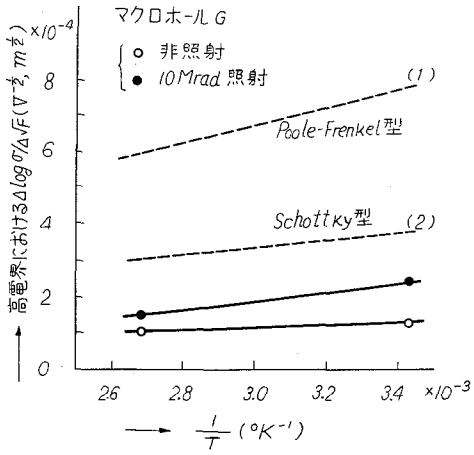


図2.50　log（J／F）−$\sqrt{F}$特性の高電界における勾配と理論値の比較（マクロホールG）

(1)　0.435（β_p/k）（1／T）

(2)　0.435（$\beta_p/2k$）（1／T）＝ 0.435（$\beta_s/2k$）（1／T）

$\varepsilon^*=2.90$

は逆に，温度に対して弱い増加函数であることが分る。10Mrad の電子線照射を行なうと，スロープの絶対値がほぼ1/2になる。この場合もう一度 J−F 特性（図 2.30 ）をみなおすと，J が F^2 に比例しているところがかなり高電界まで伸びていることが分る。log (J/F)−$\sqrt{F}$ プロットでそのスロープが 1×10^{-4} ($v^{-1/2}$ $m^{1/2}$)以下の場合には，Schottky−like effect による電流の増加ではなく，$J\propto F^2$ の領域であろう。100Mrad 照射の場合には，他の場合と同様の電界範囲では空間電荷の影響が大きくて，急増領域が観測されていない。このように考えると，ポリエチレンにおいては，空間電荷の効果が大きく，急増を緩和している。スロープの温度依存性が正であるのは，高温になるに従って空間電荷効果が次第に弱くなるからだと定性的に説明することが出来る。

以上ポリカーボネート及びポリエチレンについて，高電界で Schottky−like な電子放出が起っていることを想定して解析を行なったが，そのスロープは理論値よりも小さい。通常の Poole−Frenkel 効果を考えると約3倍の相違がある。電極からの Schottky 放出あるいは浅いトラップと深いドナーが存在する場合の Poole−Frenkel 効果を考えると，多少の相違はあるけれどもポリカーボネートの場合は一致していると判断してよい。ポ

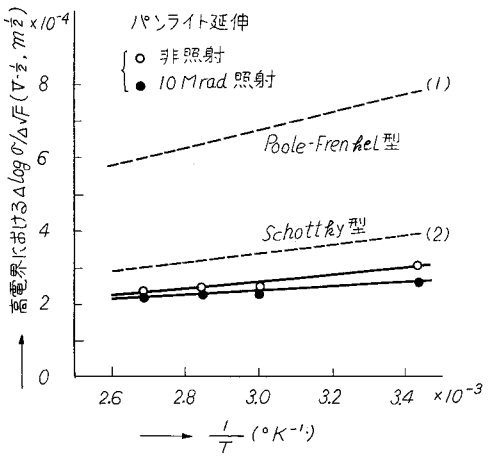


図2.51　log (J/F)−$\sqrt{F}$特性の高電界における勾配と理論値の比較（パンライト延伸）
(1)　0.435 (β_p/k)(1/T)
(2)　0.435 ($\beta_p/2k$)(1/T)
= 0.435 ($\beta_s/2k$)(1/T)
ε^*= 2.90

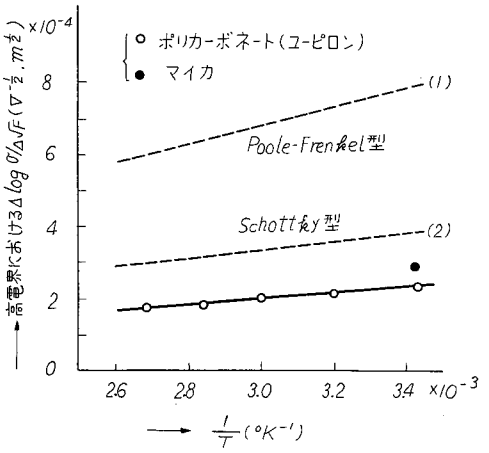


図2.52　log (J/F)−$\sqrt{F}$特性の高電界における勾配と理論値の比較（ユーピロン，マイカ）
(1)　0.435 (β_p/k)(1/T)
(2)　0.435 ($\beta_p/2k$)(1/T)
= 0.435 (β_s/k)(1/T)
ε^*= 2.90

リエチレンの場合にはポリカーボネートよりも誘電率が小さいため，この考えではスロープは大きくならなければならないが，実験データはその逆である。

スロープを決定する物質定数は誘電率のみであるが，高電界印加による分極作用によって，実効的に誘電率が増大するようなことが起れば，定性的説明が可能となる。空間電荷効果は一種の分極現象であって，これが誘電率増大の作用をしている可能性がある。

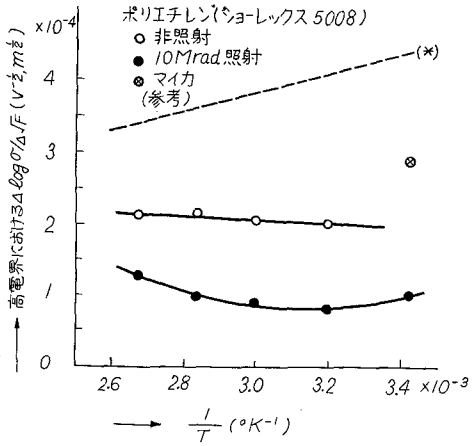


図2.53　log(J／F)－$\sqrt{F}$ 特性の高電界における勾配（ポリエチレン－ショーレックス5008）

(*)　$0.453(\beta_p/2k)(1/T)$
$= 0.453(\beta_s/k)(1/T)$
$(\varepsilon^* = 2.30)$

2.7.3　導電率の活性エネルギー

低電界での導電率を

$$\sigma_L = \sigma_0 \, exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right) \quad (2.31)$$

高電界での導電率を

$$\sigma_H = \sigma^* \, exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) exp\left(\beta F^{1/2}/kT\right) \quad (3.32)$$

とかくことが出来るとすれば，ΔE_1 および ΔE_2 は表2.4のようになる。この場合

$$\Delta E_2 > \Delta E_1 \quad (2.33)$$

表2.5　導電率の活性化エネルギー

	マクロホールKG（非照射）	マクロホールKG（照射）	パンライト（非照射）	パンライト（照射）	ユーピロン（非照射）	ショーレックス（非照射）	ショーレックス（照射）
ΔE_1	0.48 eV	0.28 eV	0.35 eV	0.29 eV	0.30 eV	0.72 eV *	0.40 eV
ΔE_2	0.49 eV	0.95 eV	0.74 eV	0.46 eV	0.66 eV	0.80 eV	0.59 eV

照射――10Mrad

$$\sigma = \sigma_0 \, exp\left(-\frac{\Delta E_1}{kT}\right)$$ 低電界でオームの法則に従っている場合

$$\sigma = \sigma^* \, exp\left(-\frac{\Delta E_2}{kT}\right) exp\left(\beta F^{1/2}/kT\right)$$ Schottky－like Emissionの場合

*　2乗則領域でのみかけの活性化エネルギー（オーム則領域では多少大きな値になる）

が成立している。

ポリエチレンの場合にオーム則領域におけるみかけの活性化エネルギーと2乗則領域におけるみかけの活性化エネルギーを比較すると，図 2.54 からも分るように一般的傾向として，後者は前者よりも小さい。

このことは2乗則領域では電極からの電子の注入があるため，フェルミ準位が高くなることと対応するものであろう。

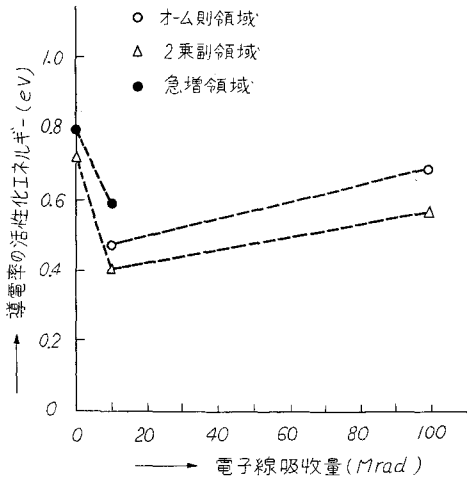


図2.54　電子線照射による活性化エネルギーの変化

2.8　高分子絶縁物の電気伝導モデル

ポリエチレン及びポリカーボネートについての $\log(J/F)-\sqrt{F}$ 特性から分った次の事項が満足するような機構を考える。

(i)　高電界で直線となる。

(ii)　そのスロープは $\beta_p/2kT$ にほぼ等しい。

(iii)　$\Delta E_2 > \Delta E_1$

(イ)　浅いトラップと深いドナーが存在する場合（$E_t > \zeta > E_D$ とする）

$$\left.\begin{aligned} n &= N_c\, exp\left(-\frac{E_c-\zeta}{kT}\right) \\ n_t &= N_t\, exp\left(-\frac{E_t-\zeta}{kT}\right) \\ n_D &= \frac{N_D}{1+exp\left(\frac{E_D-\zeta}{kT}\right)} \\ N_D &= n_D+n_t+n \end{aligned}\right\} \qquad (2.34)$$

$n_D+n_t \gg n$ として，n を n_D+n_t に対して省略すると，フェルミ準位はトラップとドナーの電子分配によって決まる。この場合

$$n = N_c\left(\frac{N_D}{N_t}\right) exp\left(-\frac{E_c-(E_t+E_D)/2}{kT}\right) \qquad (2.35)$$

となる。深いドナーが Poole−Frenkel 効果にあずかるとすれば，

$$\sigma = e\mu N_c\left(\frac{N_D}{N_t}\ exp\right)\left(-\frac{E_c-(E_t+E_D)/2}{kT}\right) exp\ (\beta_p F^{1/2}/2\ kT) \qquad (2.36)$$

が得られる。

低電界では，空間電荷効果があることから電子注入現象が起っていると思われるので，ドナーは電子で充満すると考えると，

$$\sigma = e\mu\alpha\ exp\left(-\frac{E_c-E_t}{kT}\right) \qquad (2.37)$$

但し α は injection level である。（$\alpha \equiv n_I/N_t$，n_I：注入電子濃度）

このモデルでは低電界においてすでに電子の注入現象があるとしている。もちろん，高電界においても注入現象は起っているはずであるが，ドナーからの Poole−Frenkel 効果が大きくなって，フェルミ準位を下げる結果となっている。すなわち，低電界導電率に対する活性化エネルギーは高電界導電率に対する活性化エネルギーよりも一般に小さいと言える。　注入電子が少ないときには，活性化エネルギーは等しくなるはずで，空間電荷効果がわずかしかみられないマクロホールＫＧ（非照射）およびポリエチレン（ショーレックス，非照射）の場合ではそれらの値が近いことは，その事とよく対応している。空間電荷効果が大きくみられるものでは，その値に大きなひらきがあることが分る。

以上，直線性，スロープおよび活性化エネルギーについて，このモデルによって充分に説明することが出来る。

又，熱平衡でのフェルミ準位は

$$\zeta = \frac{E_t+E_D}{2} - kT\ ln\frac{N_D}{N_t} \qquad (2.38)$$

で決まるので，試料によって，導電率の活性化エネルギーが異なることもうなずける。

(ロ)　浅いドナーと浅いトラップが存在する場合（$E_D > E_t > \zeta$ とする）

この場合にはもちろん，Poole−Frenkel 効果を起すのはトラップでなければならない。従ってトラップはクーロン障壁であることが要請される。この条件において，２種の活性化エネルギーが異なるためには，電子濃度の条件が低電界では

$$N_D = n + n_t \qquad (2.39)$$

高電界では

$$\alpha N_t = n + n_t \qquad (2.40)$$

でなければならない。従って低電界では，

$$\sigma = e\mu\frac{N_D N_c}{N_t - N_D}\ exp\left(-\frac{E_c-E_t}{kT}\right) \qquad (2.41)$$

高電界ではまず

$$\frac{n^2}{(\alpha N_t - n)} = N_c \, exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) exp\left(\beta_p F^{1/2}/kT\right) \qquad (2.42)$$

が得られるので，$\alpha N_t \gg n$ とすると

$$\sigma = e\mu\sqrt{\alpha N_t N_c} \; exp\left(-\frac{E_c - E_t}{2kT}\right) exp\left(\beta_p F^{1/2}/2kT\right) \qquad (2.43)$$

となる。この結果からは，低電界と高電界とでみかけの活性化エネルギーは相違するけれどもその大小関係は実験事実とは逆である。スロープに関しては，通常のPoole−Frenkel型の1／2となっている。このモデルをさらに明白にすると，低電界では注入がなく，準熱平衡状態で電子はドナーから与えられている。高電界になると注入が起り，その程度はαである。そのためフェルミ準位が上る結果となるので，高電界の導電率に対する活性化エネルギーが小さくなる。このモデルで実験事実と合せようとすれば

$$\alpha = \alpha_o \, exp\left(-\frac{\triangle E}{kT}\right) \qquad (2.44)$$

という仮定をすると

$$\triangle E > (E_c - E_t) \qquad (2.45)$$

が成立する必要が生ずる。これは電極からの電子の注入に活性化エネルギーを考えることになり，bulk の性質とは異なって来る。

ポリエチレン及びポリカーボネートについての高電界電気伝導度は深いドナーと浅いトラップからなる系において Poole−Frenkel 効果を考慮すると，妥当な説明が可能であることが分った。スロープから考えてもうすこし，誘電率の補正をしなければならない。これは高電界における分極現象に関係しているらしく今後研究されなければならない問題である。

ポリエチレン等の絶縁物ではトラップに捕えられている時間が電子走行時間よりも大きいと考えられるので，易動度に活性化エネルギーの入ったホッピング・モデルを採用しなければならないが，その理論的厳密性を犠牲にして，浅いトラップのモデルを採用して，深いドナーをそのモデルに加えて，ある程度の説明が出来たと考える。

2.9 結　言

電力界においては天然絶縁材料に代る新しい優れた合成高分子材料の出現が待たれていることを述べた。その研究方法は基礎から応用へと非常に多岐に亘っているが，1つの問題として高分子絶縁物中の電気伝導の基礎過程を調べる問題がある。

高分子絶縁材料の電気伝導現象を調べるには，固体物性の研究の常套手段を導入すると都合がよい。高分子絶縁材料は，通常の固体物性研究で用いるような単結晶でもなければ純度も高くないが，ミクロな変化を与え，その変化とマクロなパラメータの対応を求めることが出来れば，その目的を達することが出来る。幸いにして，高分子絶縁物の導電特性は物質構造変化に敏感であるため，例えば電子

線を照射して，構造変化とマクロなパラメータの変化の対応を調べることが出来る。もちろん，固体と溶液の間に存在する高分子などは理論のモデルになり難いことは言うまでもない。

高分子絶縁物の電気伝導一般の根本的な争点は，エネルギー・バンドが形成されるかどうかであるが，大半は否定的である。ポリエチレンの分子内でのエネルギー・バンド理論が成立することを計算している論文があるけれども，ポリエチレン全体（分子間を含む）については誰しも否定的な答をするはずである。電気伝導機構として，このほかにホッピング・モデルがある。これは電子が，ある場所から他の場所に，ポテンシャル・バリヤーを越える過程である。本論文においては，その様なモデルを modify した浅いトラップの存在するエネルギー帯モデルを定性的に採用した。これは，Fowler が絶縁物のX線誘起電流の説明のために用いて以来，便宜的に用いられているモデルである。従ってこのモデルを採用しているため易動度への言及はほとんど出来ない。

絶縁物ではその易動度が非常に小さく，且つ熱平衡における伝導電子数が少ないために容易に電荷の不平衡を起し，電界を印加している場合には空間電荷制限電流が流れる。Lampert が解析したように固体絶縁物では，空間電荷効果にトラップが関係しているが，そのことをポリエチレン及びポリカーボネートで観測することが出来た。Lampert が CdS で解析した結果では高電界で電流が急増するのはトラップに注入電子が充満した時に起るとされており，且つ，トラップが充満すると Child 側に従うとなっている。

ポリエチレンやポリカーボネートでは，空間電荷制限電流が流れるが，トラップが充満される前に他の効果が起って，電流が急増すると結論出来る。$\log(J/F)-\sqrt{F}$ 特性を求めると，高電界で $\log(J/F)$ は $\sqrt{F}$ に対し比例的に増大することが分った。そのスロープは電極からの Schottky 放出の理論値に近いけれども，J−F 特性が bulk の性質であることから，Poole−Frenkel 効果だと考えたが，スロープの大きさを説明するには，深いドナーと浅いトラップからなる系が妥当であることが分った。このモデルでは，低電界導電率，高電界導電率に対するみかけの活性化エネルギーの大小関係をみごとに説明することが出来た。

Poole−Frenkel 効果に対する空間電荷の影響は電子注入の問題として考えることが出来る。1つは，注入によって擬フェルミ準位が変ることで，導電率の活性化エネルギーに関係して来る。さらに，空間電荷は一種の分極で，誘電率を高める働きをする。そのことは，ポリエチレンやポリカーボネートで $\log(J/F)-\sqrt{F}$ 特性のスロープが理論値よりも小さいことを定性的に説明している。ただ，マクロホールKGで照射をすると空間電荷効果が大きくなるにもかかわらず，Poole−Frenkel 効果が始まると照射前よりも急峻に立ち上がることは説明出来ない。一般にトラップが導入されて，空間電荷が形成され易くなると，Poole−Frenkel 効果を緩和させるように働くと考える。

高電界の電気伝導を説明するためには，深いドナーの存在が要請されるが，ポリエチレンでは電子線照射でドナーが導入され，ポリカーボネートではドナーは導入されていないらしい。もちろん，浅いトラップは両者とも導入されると考えてよい。トラップは放射線で導入された分子の乱れや，安

定遊離基だと考えることが出来る。ポリエチレンでは非常に安定なアリル型遊離基がトラップになる可能性が強いと言われているが未だ確たる証拠はない。

ポリエチレンのドナー導入の仮定は，低電界における導電率の電子線照射による大きな変化と一致する。同時にトラップの導入も行なわれるため，電子線照射量によって，低電界導電率の活性化エネルギーが大きく変化するものと考えられる。

ポリエチレンやポリカーボネートでは現象的には J－F 特性が低電界側からオーム則領域，2乗則領域および急増領域に分けることが出来る。もちろん2乗則領域が観測されない場合もある。参考にマイカについて行なったが同様の実験結果が得られた。又，パルス伝導をポリカーボネート（パンライト）について求めたところ，それは Poole－Frenkel 効果で充分に納得出来るデータであった。

第2章 文　献

(1) 中島ら，高分子の物性（化学増刊８）（ 1962 ）

(2) W.A.Little, Phys.Rev., 134 (1964) A1416

(3) C.G.Kuper, Phys.Rev., 150 (1966) 189

(4) W.A.Little, J.Poly.Sci., C17 (1967) 3

(5) 井口，“有機半導体”槇書店

(6) L.Friedman and T.Holstein, Ann.Phys., 21 (1963) 494

(7) 大東，“放射線照射と高分子の電気伝導”シンポジウム（ 1964 ）16

(8) F.Gutmann, J.Poly.Sci., C17 (1967) 41

(9) W.L.McCubbin, J.Chem.Phys., 43 (1965) 983

(10) N.F.Mott, Advances in Physics (Phil.Mag.Supplement) 15 (1966) 50

(11) W.O.Baker, J.Poly.Sci., C4 (1963) 1633

(12) H.A.Pohl, J.Poly.Sci., C17 (1967) 13

(13) F.J.Fowler, Proc.Roy.Sco., A236 (1956) 464

(14) A.van Roggen, 1965 Ann.Repts.Conf.Elec.Insulation, p3 (1966)

(15) A.Rose, Phys.Rev., 97 (1955) 1538

(16) M.A.Lampert, Phys.Rev., 103 (1956) 1648

(17) A.Rose, "Concepts in Photoconductivity and Allied Problems"
No. 9 Interscience Tracts on Physics and Astronomy (1963)
Interscience Publishers, a division of John Wiley and Sons,
New York, London

(18) M.A.Lampert, A.Rose and R.W.Smith, J.Phys.Chem.Solids, 8 (1964) 464

(19) M.A.Lampert, J.A.P., 35 (1964) 2971

(20) G.A.Marlor and J.Woods, Brit.J.A.P., 16 (1965) 1449

(21) W.G.Trodden, Brit.J.A.P., 18 (1967) 401

(22) R.H.Bube, J.A.P., 32 (1961) 1621

(23) A.Rose, RCA.Rev., 12 (1951) 362

(24) R.H.Bube, W.M.Grove and R.K.Murchison, J.A.P., 38 (1967) 3515

(25) M.A.Nicolet, J.A.P., 37 (1966) 4224

(26) R.M.Frank and J.G.Simmons, J.A.P., 38 (1967) 832

(27) E.Fallah and R.Coelho, 1963 Ann.Repts.Conf.Elec.Insulation, (1964) 19

(28) K.Yahagi and K.Shinohara, 1964 ibid (1965) 25

(29) H.Seinatz and J.J.Brophy, 1965 ibid (1966) 1

(30) M.Ieda, Y.Yamada and O.Shinohara, 1964 ibid (1965) 29

(31) M.Ieda and O.Shinohara, 1966 ibid (1967) 103

(32) H.J.Wintle, Photochem.Photobiology, 6 (1967) 683

(33) E.Fukuda and J.F.Fowler, Nature, 181 (1958) 693

(34) J.Lyndmayer, IEEE Trans. CP11 (1964) 212

(35) J.Lyndmayer, J.A.P., 36 (1965) 196

(36) R.H.Partridge, J.Poly.Sci., A3 (1965) 2817

(37) C.C.Gravatt and P.M.Gross, J.Chem.Phys., 46 (1967) 413

(38) R.H.Partridge, Poly.Letters, 5 (1967) 205

(39) J.O.Williams, G.A.Cox and J.M.Thomas, J.Phys.Chem., 71 (1967) 1542

(40) D.K.Davis, Nature, 203 (1964) 290

(41) 家田，沢，第 27 回絶縁劣化研究懇談会（ 1967 ）

(42) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers" the Pargamon Press Limited England

(43) 「絶縁材料照射専門委員会報告（基礎編）」（ 1966 ）電気学会

(44) 「絶縁材料照射専門委員会報告（応用編）」（ 1967 ）電気学会

(45) P. H. Ware and O. S. Pratt, 1963 Ann. Repts. Conf. Elec. Insulation (1964) 15

(46) G. Stetter, 1964 ibid (1965) 21

(47) N. F. Mott and R. W. Gurney, "Electronic Processes in Ionic Crystals" Oxford University Press, Oxford, England, (1957) 2nd ed. p. 172

(48) 立川，坂尻「プラスチック材料講座」17（ 1956 ）1648

第２部

第３章　高分子絶縁材料の光伝導

第3章　高分子絶縁材料の光伝導

3.1　緒　言

前章で述べたように，種々の高分子絶縁材料の電子伝導過程は多くの研究者によって研究されて来た。プラスチックスにエックス線照射するとき誘起する電流に対して，Fowler[1] が電子トラップを含むエネルギー帯理論を用いて説明することに成功して以来，電子トラップが高分子絶縁物の電気伝導に重要な役割を果すと考えられるようになった。ここで暗々裏に用いているエネルギー帯モデルは不規則構造物質にも有用であるという可能性が論じられている[2][3]。ガンマ線を用いて同様の実験を Yahagi[4] と Coppage[6] が行なった。前者はポリエチレンについて行なった結果，イオンよりも電子が主役であることを示した。後者はポリスチレンについて行ない次の結果を得た。すなわち，ポリスチレン中で長寿命の光電流のみかけの活性化エネルギー 0.2 eV は熱的に活性化された易動度によるものである。もちろん，その場合は暗電流はみかけの活性化エネルギーが 1～2 eV をもつ通常の指数函数に従っている。ポリアミド共重合体では△は 0.9 で誘起電流は活性化エネルギーを持たないことを Hedvigが報告している[6]。($I \propto R^{\triangle}$，I：誘起電流，R：放射線の強度) テフロンについてもエックス線誘起電流が詳しく調べられている。[7] 誘起電流応答はエックス線照射時に瞬間的に負に振れ，次第に増大し，照射停止瞬時正に振れ次第に減少する。その応答は時定数 15～20 秒の指数函数的で，電流値はエックス線強度に比例している。

Simpson[8] は無定形誘電体中の電子トラップは高分子の非晶部や結晶部の間の構造の不連続部分にあるようだと述べている。Charlesby と Partridge[9][10] はポリエチレンの種々の試料で熱螢光に重要な影響を及ぼすのは結晶化度であることを観測した。Leda[11] らはトラップは結晶領域に存在するのであって，無定形の部分ではないと述べている。Ebeoglu[12] はパルス・エックス線照射によって誘起する電流の過渡応答特性から，結晶化度の高い程トラップ濃度が大きいと推定したが，これは Leda らの結果を支持している。Partridge[9] はポリエチレンの熱螢光の実験から 0.03 eV，0.2 eV および 0.5 eV の深さのトラップはそれぞれ結晶領域，無定形領域および小結晶の表面に対応していることを指摘した。Yahagi らはガンマ線誘起電流から深い準位は結晶領域，浅い準位は非結晶領域に存在すると推定した[13]。ポリエチレンなどの高分子でエレクトロ・ルミネッセンスが観測される[14] に及んでトラップの存在はさらに明白となった。Coppage[15] はパルス・エックス線照射による実験からポリスチレンで電子の易動度が 10^{-2} cm²/V・sec であることを示し，アントラセンで論じられている方法を用いて，エックス線で生成する電子の濃度を計算出来る可能性を述べている。Wintle はポリエチレンの紫外線照射による電気伝導の機構に関して Slater 流[16] の $n-p-n$ 多層構造をもつ電流源を考えて考察した[17][18][19]。

トラップによる電子捕獲過程を追求するには電子線を照射して外から電子を注入する方法がある。マイラーについて，Monteith[20] および Compton ら[21] が報告している。前者は 5×10^{-8} A/cm² のビーム電子密度，14KVの電圧で実験した結果，試料厚の1/2まで電子が注入され，捕獲電子濃度が 1.6×10^{15} cm^{-3} となったと述べている。その場合の内部電界は電極の近くで 2×10^{5} V/cm であった。後者は，パルス・エックス線を用いると，試料が分極せず，誘起される電流は電子によると述べている。誘起電流には速発性と遅発性があって，前者の△は0.8でパルス巾に依存しない。後者の△はそれより小さく，温度に依存しない。どちらかの符号のキャリヤが急に，永久に捕えられて，もう一方の符号のキャリヤが遅発性電流となっていると結論した。又，ルサイトやポリスチレンについても破壊するまでの実験が行なわれている。[22] そのほかこの方法によって，易動度や，寿命が求められている。[23][24][25] nーテルフェニルでの正孔易動度は 10^{-4} cm²/V・sec で 20μsec 毎にトラップされるため，その実効易動度は 3×10^{-5} cm²/V・sec になると述べている。パラフィンについて，繰返しパルス・電子ビームによる電離に起因する分極と再結合による分極解消の効果が報告されている。

トラップの分布に関しては，前章で述べたように，均一分布，指数函数的分布および離散分布があるが，定説はない。Rose が CdS での sublinearity（$\triangle<1$，$I\propto R^{\triangle}$）の説明のために，指数函数的分布を導入し[26]，Fowler が高分子絶縁物のエックス線誘起電流の説明にそのモデルを使用して[1] 以来，そのような考えで解析している例が多い。又，最近 Wintle は高分子におけるトラップの指数函数的分布の必然性について述べている。[27] Fukuda らは摩擦電気の説明のために用いる指数函数表示は，浅いトラップの方が深いトラップよりも多いことの便宜的表現であると述べている[28]。Bube らも熱刺激電流[29][30]，光電流減衰曲線[31] の解析において指数函数分布近似が可能な材料が存在するとしながらも，物理的には現実的ではないモデルだと考えている[32]。Bube 一派の考え方は離散トラップの集合である。ポリエチレンのような高分子のガンマ線誘起電流の放射線強度に対する依存性において，深いトラップと浅いトラップを考えれば△は0.5～1の間の値をとり得ることを Yahagi は示している[13]。

放射線による光伝導は，高エネルギー照射が行なわれるために，電子－正孔生成（電子のエネルギー帯間遷移）とそれらの再結合過程によって特徴づけられる。この種の光伝導の実験結果によると誘起電流は温度に依存しないかあるいは僅かに依存する程度である。紫外線照射の場合はエネルギー帯間遷移かトラップやドナーからの遷移によるものか未だ疑問が残されている。

ポリエチレン等の高分子の暗電流のみかけの活性化エネルギーは0.3～1.5 eV 程度であるから，これをトラップから伝導帯への電子の熱的励起と考えれば，トラップに捕えられた電子を可視および赤外光の光学的励起で伝導電子にすることが出来ると期待するのは自然である。本実験はトラップのエネルギー深さに相当するエネルギーを有する光を照射して光電流が流れることを期待して始められたものであり，特に前もって電子線を照射したポリエチレンにおいて大きな光電流が観測され，高分子材料中のトラップの研究に有用であることが明白になった。

これまでの高分子の光伝導の研究は既述の如く高エネルギー放射線および電子注入によるものであったが，著者は電子トラップの存在を想定して，ポリエチレンのエネルギー帯間のエネルギーよりもはるかに小さいエネルギーをもつ光を用いて光伝導を始めて観測した。このことは，高分子絶縁材料のうちあるものは電子伝導を行なっていることを明確に示唆している。

3.2　光伝導の機構

絶縁物に対する光伝導の各種モデルに対する理論結果を以下に列記する。

3.2.1　一種類の再結合中心がある場合（$n, p > n_r, p_r$）〔弱い光〕

図 2.55 に示すような再結合中心がある場合に，フェルミ準位がその準位の近くにあるとすると，

$$n = f\tau_n = \frac{f}{p_r v s_n} \quad (2.47)$$

$$p = f\tau_p = \frac{f}{n_r v s_p} \quad (2.48)$$

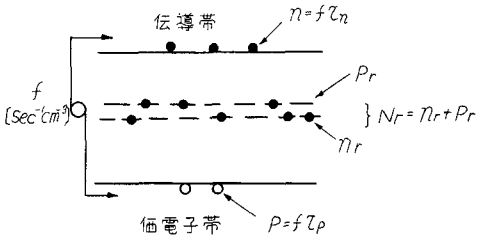


図2.55　一種類の再結合中心がある場合〔弱い光〕

但し，f：光励起によって単位時間に生成される電子－正孔対の濃度，τ_n，τ_p：電子及び正孔の寿命，n_r，p_r：再結合中心に存在する電子及び正孔濃度，s_n，s_p：電子及び正孔の捕獲断面積，v：電子及び正孔の熱速度

3.2.2　一種類の再結合中心がある場合（$n, p > n_r, p_r$）〔強い光〕

図 2.56 に示すような状態の場合には，伝導帯電子と価電子帯正孔とは等しくなるので，両者の寿命は等しくなる。

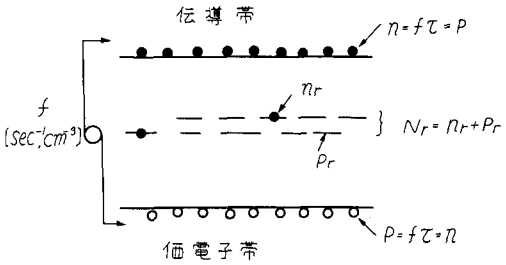


図2.56　一種類の再結合中心がある場合〔強い光〕

$$\tau_n = \tau_p = \frac{1}{n_r v s_p} = \frac{1}{N_r v [s_p s_n / (s_n + s_p)]} \quad (2.49)$$

$$= \frac{1}{N_r v s_n} \ (s_n \ll s_p \text{ のとき}) \quad (2.50)$$

又は

$$=\frac{1}{N_r v s_p}\ (\ s_p \ll s_n\ \text{のとき}\ ) \qquad (\ 2.51\ )$$

3.2.3　再結合中心とトラップがある場合

（ $n+n_t$ ， $p+p_t < n_r$ ， p_r ）

〔弱い光〕

図 2.57 に示すように，再結合中心，電子トラップ，正孔トラップから成立っている系に対しては，弱い光の場合には，トラップがない時と同じ式（ 2.47 ）（ 2.48 ）が成立する。ところが，光励起に対する応答時間がキャリヤの寿命と等しくない。すなわち電子の場合，

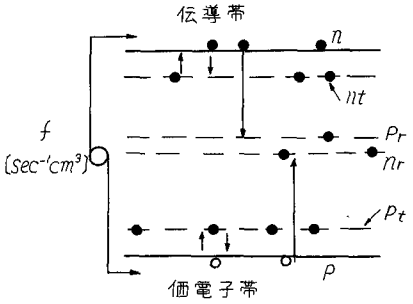


図2.57　再結合中心とトラップがある場合

$$\tau_{on}=(\ 1+\frac{n_t}{n}\ )\ \tau_n \qquad (\ 2.52\ )$$

τ_{on} ：電子励起の応答時間， n_t：トラップに存在する電子の濃度， n ：伝導電子濃度，

応答時間は寿命と同様に光強度に依存しないけれども温度に対しては（ 2.52 ）で分るように $n_t \gg n$ の場合を考えると $exp\{(E_c-E_t)/kT\}$ に依存する形になる。従って，温度が上昇するにつれて，応答時間が小さくなる。トラップと再結合の間は禁制遷移である。以上の議論は，トラップ時間が再結合時間よりも少なくとも 2 桁小さい場合に成立する。感度の高い光伝導体では再結合時間が長く msec の程度であり，トラップ時間が μsec あるいはそれ以下である。ところが感度の悪いものでは，再結合時間が mμsec になる場合がある。この場合は，応答時間は自由キャリヤの寿命に近ずく。

3.2.4　再結合中心とトラップのある場合（ $n+n_t$ ， $p+p_t > n_r$ ， p_r ）〔強い光〕

この場合には（ 2.49 ）が成立する。応答時間はトラップに影響されて

$$\tau_{on}=\tau_n\ (\ 1+\frac{n_t}{n}) \qquad (\ 3.53\ )$$

$$\tau_{op}=\tau_p\ (\ 1+\frac{p_t}{p}) \qquad (\ 3.54\ )$$

となり，光強度に無関係である。

3.2.5　中間領域（ $n_r > n+n_t > p_r$ ； $n+n_t > p+p_t$ ）

$$n=(\frac{f}{K v s_n})^{1/2} \qquad (\ 3.55\ )$$

但し，

$$K \equiv (N_t/N_c)\ exp(\frac{E_c - E_{tn}}{kT})$$

中間領域では伝導電子は光強度の 1／2 乗に比例し，伝導正孔は光強度に比例する。

3.2.5　寿命が一定で，応答時間が光強度の逆数に比例することを説明するモデル

光電流が光強度に比例，すなわち寿命が光強度に依存しない場合に，応答時間が光強度の逆数に比例して減少する場合がある。再結合中心の上にエネルギー的に一様に分布するトラップを考えると，

$$\tau_{on} \propto \frac{1}{R} \qquad (2.56)$$

が成立する。（R：光強度）このモデルの場合，光電流や応答時間は温度に不感である。

3.2.7　$I_p \propto R^{\triangle}$ $(\frac{1}{2} \leqq \triangle \leqq 1)$ のモデル

光強度 R が零のとき，再結合中心はほとんど電子で埋められており，トラップ濃度は

$$N_t(E) = A\ exp(-\frac{E_c - E_t}{kT_1}) \qquad (2.57)$$

で決まる指数函数分布をしているとする。

$$N_r > \int_{E_f}^{E_c} N_t(E)\, dE \qquad (2.58)$$

なる条件下では

$$n = \left(\frac{f N_c^{T/T_c}}{{}_kT_1\ A v s_n} \right)^{T_1/(T+T_1)} \qquad (2.59)$$

が得られる。$T_1 \geq T$ であるから，指数は 0.5 と 1 との間に存在する。

又，指数函数分布を考えなくても，トラップと再結合中心がある場合に，電子の rate equation を考えると△が 1 と 0.5 の間にあることが説明される。

$$\frac{dn}{dt} = f - an(n + n_t) + bn_t - cn(N_t - n_t) \qquad (2.60)$$

が成立する。

$cn_t \gg b \gg cn$ のとき $n \propto f^{1/2}$ で，トラップに捕えられている電子の濃度が伝導電子濃度にほぼ比例しており，浅いトラップが多い場合である。$b < cn$ のときは $n \propto f$ となり，ほとんどのトラップが電子を捕えている近似に相当する。この両極端の近似の中間の状態では△は 0.5 と 1 の間をとることが期待される。

以上の議論では易動度や捕獲断面積を一定だと考えていたが，例えば易動度が光強度で変る場合がある。離散準位の荷電状態が光照射で変化することによって荷電中心による電子散乱が変化する

ことが期待される。

この節では，光照射によって伝導帯に電子，価電子帯に正孔を励起する電子正孔対生成を仮定している。n_r 状態の濃度と捕獲断面積が p_r 状態に比べて大きいので，伝導正孔は急速に再結合中心に捕えられている。従って，電子の振舞だけが重要となる。光がまず再結合（n_r）状態に吸収されると仮定すると，正孔は直接再結合中心に生成される結果となる。この結果は，伝導正孔が価電子帯で生成されて，急に再結合中心に捕獲されたと同様であろう。

3.2.8 Supralinearity（$I_p \propto R^{\triangle}$，$\triangle > 1$）

光電流が光強度のある範囲で，光強度の2乗以上に比例する場合がある。この範囲の前後では比例が成立している。supralinearity は実験事実によると，再結合中心の飽和が起りそうにもない比較的小さい光強度の時に観測される。もちろん，supralinearity の次には sublinearity が起るわけであるから，それらの2つが起るようなモデルを考えなければならない。

supralinearity に対するモデルを図2.58に示す。これは sensitization と electronic doping の考え方から出て来たものである。捕獲断面積の異なった2種のトラップを考える。励起の強さが増大すると Class II のトラップは再結合中心の役目をするようになる。すなわち，Class II のトラップは電子的にドープされた結果となる。このように電子的にドープされた場合に，その捕獲断面積の大小によって，光伝導体を，sensitize あるいは desensitize することが可能である。従って，このモデルによって△の値をいかにでも説明することが出来る。捕獲断面積の小さなトラップがフェルミ準位の変化によって再結合中心になると，そのときの励起では感度が励起強度の増加函数となって supralinearity が理解出来る。この場合，言い換えると，電子寿命が大きくなっている。

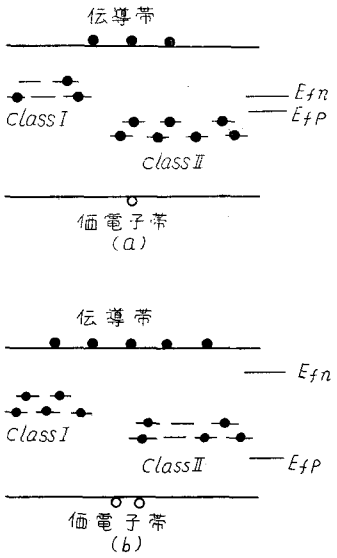


図2.58 Supralinearity に対するモデル
(a) 光励起の弱いとき
(b) 光励起の強いとき

spralinear photoconductor において sensitizing center（class II）から，赤外光励起で価電子帯に正孔を遷移させると，Class I トラップの電子と再結合をして，光伝導を減じる作用をする場合がある。これを赤外クェンチという。

3.2.9 負の光伝導性

光伝導が負になるのは光化学効果による場合もあるが，再現性のある場合には電子的であろう。Ge の場合には Stöckmann によって，モデルが提案されている。これは，価電子帯からトラップ

へ電子が励起されることから起る現象である。

3.3　実験方法

40 ミクロン程度のポリエチレンに金電極を真空蒸着した試料に電圧を印加して，陰極側から薄い（1000 Å 以下）蒸着電極を通して光を照射した。その様子を図2.59 に示す。試料の電極は普通の型であり，主電極と表面電流を除去する保護電極からなっている。真空蒸着は真空度 10^{-5} mmHg 中で行なった。光源は 200 W のタングステン・ランプ及び 2 KW のクセノン・ランプを用いた。クセノン・ランプを使用するときは，フィルターで，6900 Å 以下の波長の光をカットした。クセノン・ランプによる光電流の測定は，負の電極側に導電性ガラスを用いた。実験は 10^{-6} mmHg の真空中で行なった。

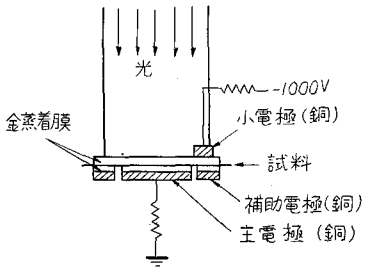


図2.59　試料の電極構成

試料の電子線照射は 10^{-3} mmHg 中でヴァン・デ・グラーフからの 1.5 MeV 高エネルギー電子線を用いて行なった。

3.4　タングステン光による光伝導

実験にはタングステン・ランプからの低エネルギー白色光を用いた。その中心エネルギーは 1.46 eV，エネルギー半値巾は 1.06 eV である。実験方法で述べた形にセットした試料にその光を陰極側から照射すると光電流が流れることが判った。その結果を温度および電子線吸収量との関係として示したのが図 2.60 である。温度および電子線吸収量が増加すると光電流が増加することが判る。図 2.61 は常温におけるデータに時間軸を入れて拡大したものである。(A)，(B)および(C)はそれぞれ非照射，10 Mrad 照射および 100 Mrad 照射試料の光電流を示している。非照射ポリエチレンの場合には光励起電流は光励起開始後 2 秒以下で増加して，光照射が行なわれているにもかかわらず数十秒の時定数で減少する。光励起の停止後は電流が 2 秒以下で暗電流以下に減少し数十秒の時定数で再び元の値にもどるという逆の過程をたどる。この光を切る場合には電流が元の値にもどるとき非常に緩慢な回復過程も含まれているが，それによる電流への寄与は非常に小さい。次に 10 Mrad 電子線照射ポリエチレンの場合にも同様の光電流応答がみられるが図 2.61 (B)に明白なように光電流に定常値がみられる。第 3 に 100 Mrad 照射の場合には光励起開始および停止時の応答は前 2 者の様子とは異なって，開始のときは 1 秒以下の時間で減少し，停止のときは増大する。注目すべき現象は大きな定常光電流が観

測されたことである。光照射時の電流のはね返りは電圧印加時間が長ければ長いほど大きく生じるらしい。40℃ 以上になるとこの種のピーク電流は消える。それは光の強度にも関係しているらしい。100Mrad 照射試料の光電流応答と同じ現象が 50 Mrad 照射試料にもみられた。

光励起中においても減少する過渡項の電流のピーク値は照射量の増大と共に減少し，定常項の電流は増大する。非照射試料の場合は光励起後 2 秒と 5 秒後に電流ハンプがみられ，その後緩慢に減衰する

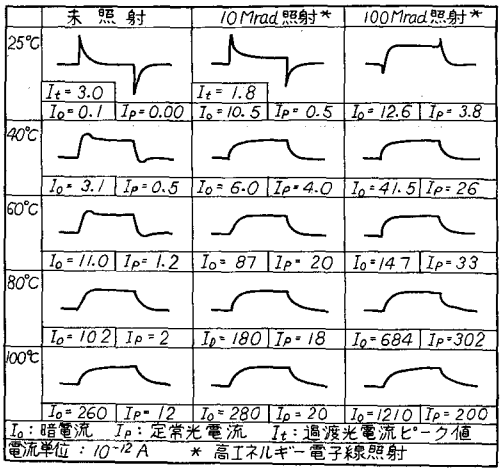


図2.60　光励起電流と温度および電子線吸収量の関係

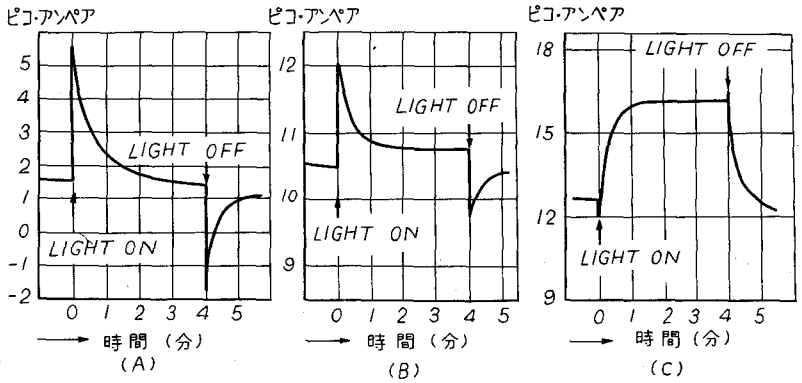


図2.61　白色光照射時の光電流応答波形
(A)　非照射ポリエチレン
(B)　10Mrad 電子線照射
(C)　100Mrad　電子線照射

る。光励起を繰返すと第 2 のハンプは減少するが，長時間暗箱の中に放置すると再び観測される。

常温における光誘起電流の定常項を光強度の函数として図 2.62 に示す。光強度は波長 1 ミクロンの光に *KB*，窓のサーモ・パイルを曝したときに流れる電流の大きさを基準にしている。光電流－光強度特性は 3 つの領域に分けることが出来る。光電流が光強度に対し sublinear の領域，linear の領域および supralinear の領域である。照射ポリエチレンにおいて，この光強度領域では光電流の飽和現象は観測されなかった。暗電流の値は光電流の linear 領域の値の間にあることは注目すべきことである。このことは，10 Mrad，50 Mrad 及び 100 Mrad 電子線照射試料について言える。

100 Mrad 照射試料の光電流－電圧特性を図 2.63 に示す。相対光強度をパラメータにとった。光電流は印加電圧が小さいところから急激に増大し 300 ～ 400 V を越えるところで，電圧の 2 乗に比例する。2 乗則に従う臨界電圧は光強度が増大するほど小さくなっている。参考のために暗電流を同時に示す。暗電流は 400 V 以上でオーム則に従っている。それ以下ではオーム則にのらないが時間的な意味で定常値に達していないのであろう。

単色光を用いて光電流を調べる試みは，光強度がモノクロメータで非常に弱められるために不成功だったけれども，光学ガラス・フィルターを用いて行なった実験では極めて興味深い結果が得られた。その結果を図 2.64 に示す。光 #1，#2 および #3 は同図上部に示すようなエネルギー分布をしている。#1 による光電流と #3 による光電流とを比較すると，#1 による方が 5 倍である。光の総強度はほぼ同一である。1.4 eV を中心にもつ光 #2 による光電流は #1 によるものとほぼ同等である。従って，照射ポリエチレンの光電流は 1.2 eV 付近のエネルギーをもつ光に敏感であると考える。

光誘起電流の温度依存性を図 2.65 に示す。これは図 2.60 のデータをプロットしたものである。その電流は温度の上昇と共に増大し，照射試料の場合には 80℃ 近辺で飽和の傾向を示している。電圧を試料に印加して光照射を行なうと光誘起電流が減少し，減少の度合は温度が高いほど大きい。光電流－電圧特性は図 2.66 に示すようにヒステリシスが現われる。さらに，電圧を上昇していくときと下

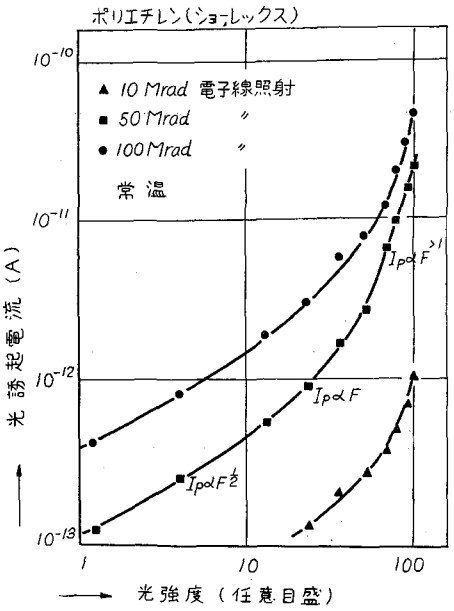


図2.62　被照射ポリエチレンの光電流－光強度特性

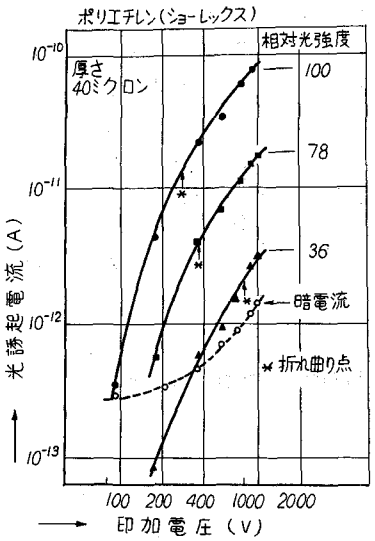


図2.63　100 Mrad 照射ポリエチレンの光電流－電圧特性

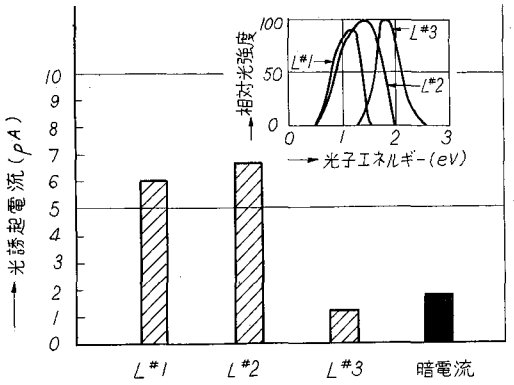


図2.64　光電流と光エネルギーの関係

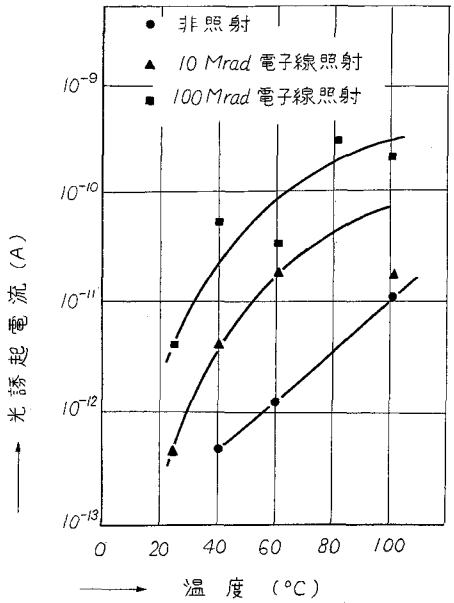


図2.65　光電流と温度の関係

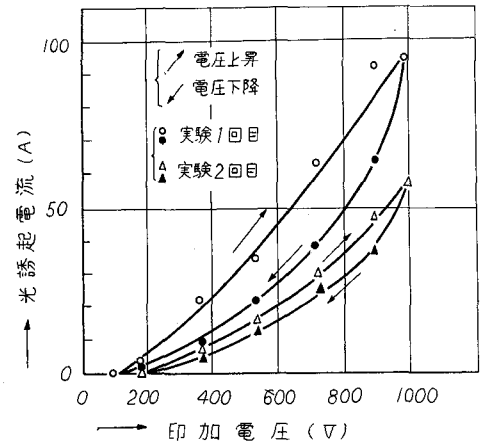


図2.66　光電流－電圧特性

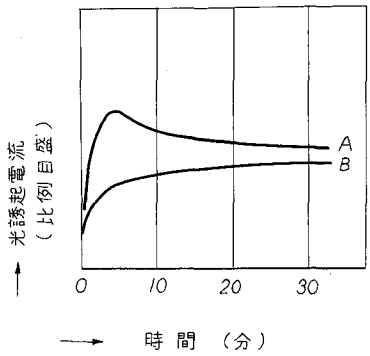


図2.67　光電流の時間的変化
(A)　電圧上昇時
(B)　電圧下降時

降していくときで光電流の光照射に対する時間応答波形が異なる。その様子を図式的に図2.67に示す。すなわち，電圧を上昇させて実験を行なうとき，ある一定の電圧印加で光照射を行なうと，光電流は一度オーバー・シュートして再び下り始め次第に一定値に近ずく。電圧を下降していく場合にはオーバー・シュートは起らず次第に増大して一定値になる。しかし，上記の2つの平衡値は必ずしも一致しない。その差は，電子線照射によって生成した光感応中心の焼鈍消滅によるものであろう。そ

の差の程度は実験を繰返すと小さくなる。

上記の温度上昇の一連の実験のあと，同一試料で再び実験を行なうと，焼鈍消滅の程度は全く緩慢となる。再実験の結果を図 2.68 に示す。これによると暗電流および光電流には 2 つのみかけの活性化エネルギーがみられ，しかもその両者の値が等しい。その値は 0.5 eV と 1.1 eV である。換言すれば，光電流は暗電流に比例している。

100 Mrad 照射ポリエチレンの場合に，光電流が光照射開始から増大していく時間特性を解析すると，それは 2 つの時定数 20 秒および 130 秒をもっており，しかも 100℃までの温度ではこれらの時定数は実験誤差の範囲で変化しないことが分った。さらに，図 2.69 に示すように，時定数 130 秒で上昇する電流分が温度の上昇に従って時定数 20 秒の電流分に比べて増大する傾向にある。

光強度と光電流の応答速度の関係は図 2.70，図 2.71 および図 2.72 の如くなる。結論的には，応答時間はタングステン光によって得られる本実験での光強度の範囲では，光強度に不感であると言える。光照射時に過渡電流が流れるために応答時間の基準が決め難い。50 Mrad 及び 100 Mrad 照射では，光電流定常値の 63 %になる時間を求めた。10 Mrad 照射試料では，定常光電流が小さいため，その値が求められないので，光照射時に下った電流値を基準にして，その値から 63% のところの時間をτ_1とした。従って，10 Mrad 照射のものが他よりも応答速度が大きい訳ではない。相対強度が大きい場合には，応答速度が大きくなる傾向にあるかも知れない。100 Mrad 照射

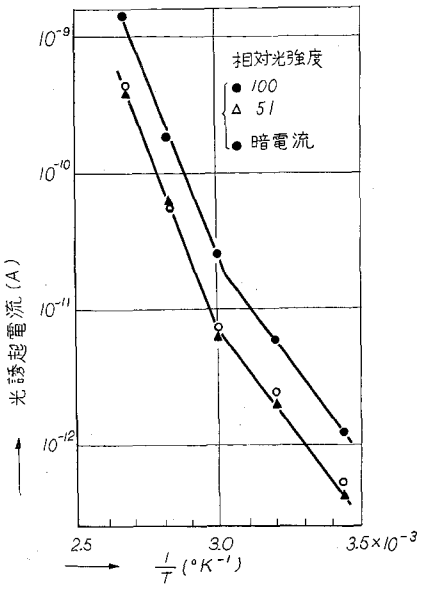


図2.68 100 Mrad 照射ポリエチレンの光電流の温度依存性

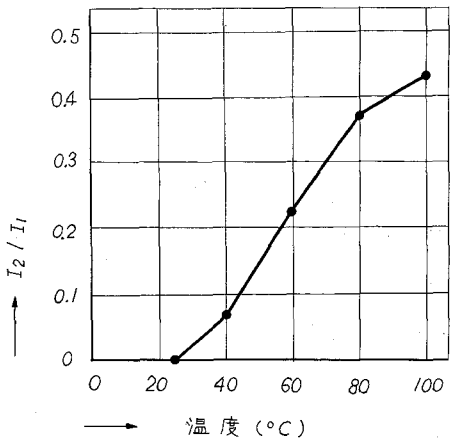


図2.69 光電流の 2 つの要素の比
I_1 : 時定数 20 秒で増大する光電流
I_2 : 時定数 130 秒で増大する光電流

ポリエチレンで，光強度の非常に小さなところで，応答速度が大きくなっているが，電流の絶対値が小さいため，観測誤差である可能性もある。

本実験において用いている光は，可視光及び近赤外光で，光電流測定時に試料の温度を上昇させる可能性がある。試料の温度が増大したために電流の増加がみられると，それは，純粋な光電流に対する雑音となるが，本実験においては結論として，光伝導に対する加熱効果は無視出来る。これは以下に示す根拠からの推定である。

(1) 電極の温度上昇は，長時間照射において，熱電対でモニターしたところ，最大2℃であった。ポリエチレンのような高分子は金属よりも可視光および近赤外光に対して透明である。

(2) 光電流が電子線照射量に大きく依存している。

(3) 光電流がある範囲の光のエネルギーに敏感である。

(4) 暗電流がオームの法則に従っている印加電圧範囲で，光電流が電圧の2乗に従っている。もし光電流が温度上昇によるものならば，オームの法則に従うはずである。

3.5 クノセン光による光伝導

クノセン光に含まれる可視光をカットするために，東芝ガラス・フィルターV－R 69 を一枚用いた。6900 A 以下

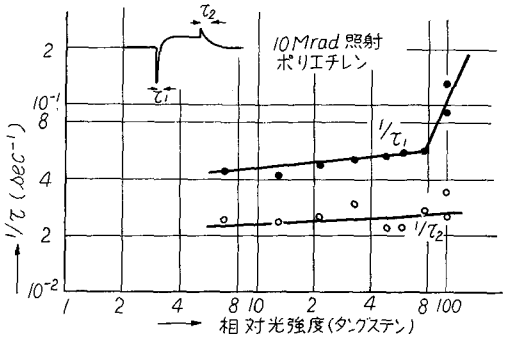


図2.70 タングステン光強度と電流応答速度の関係

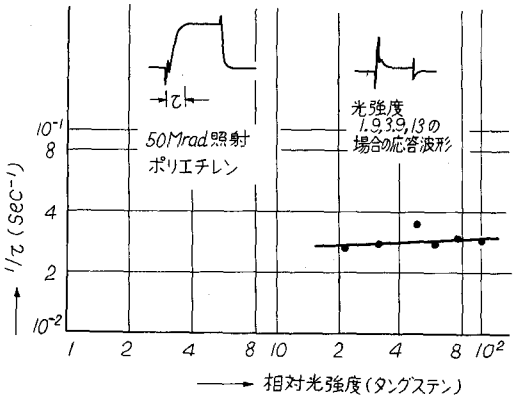


図2.71 タングステン光強度と電流応答速度の関係

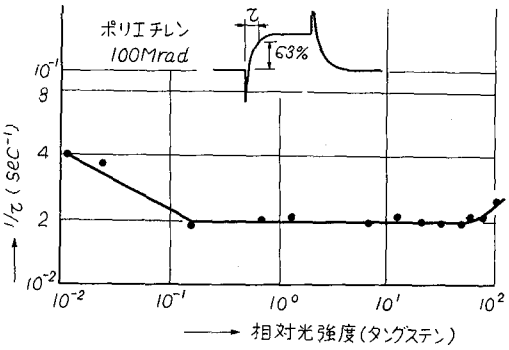


図2.72 タングステン光強度と電流応答速度の関係

の波長の光は 15% 以下しか通さない。以下，クセノン光によるポリエチレンの光伝導実験結果をのべる。

3.5.1　光電流応答波形

電子線照射を行なわないポリエチレンは，定常光電流はわずかであることが前節で明らかになっている。クセノン光では光強度がタングステン光に比べて大きいために，常温において，定常光電流を観測することが出来る。もちろん，タングステン光による場合と同様に，大きな過渡電流が流れる。その典型的な例を，図 2.73 に示す。光の強度によって波形の様子はほとんど変化しない。過渡応答のピークは，電圧印加時間，光励起経歴，光強度などに影響されるため，その絶対値の比較検討が困難である。図 2.73 に示す波形が非照射ポリエチレンの示す一般的特性であるが，稀に

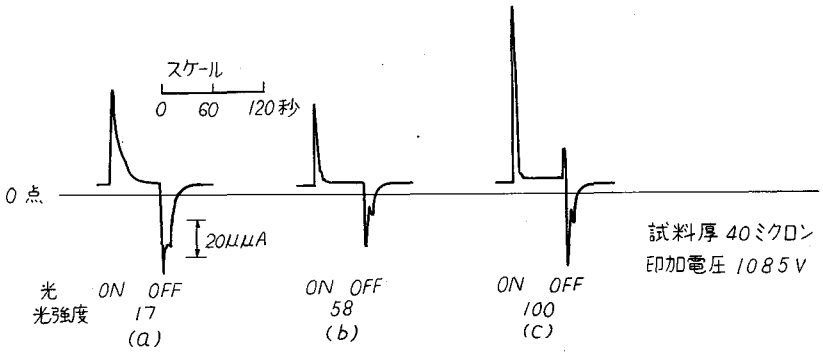


図2.73　非照射ポリエチレンの光電流応答波形（クセノン光 6900 A° 以下カット）

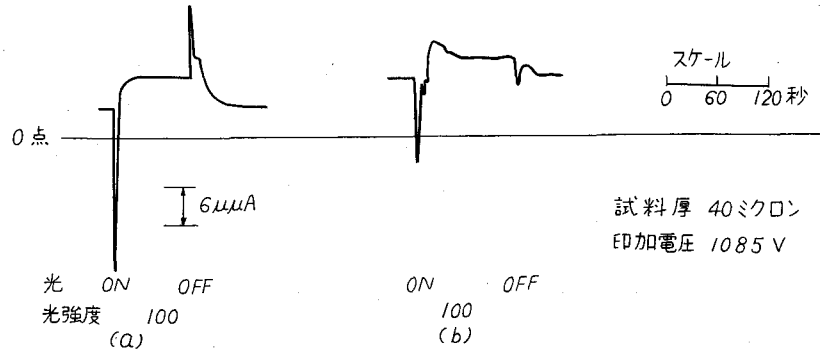


図2.74　非照射ポリエチレンで稀にみられる光電流応答波形（クセノン光，6900A° 以下カット）

図 2.74 に代表的に示すような波形が現われる場合がある。これは電子線照射を行なった場合の波形に似て，過渡はね返りが負に振れている。この場合には，典型的な波形を示す場合に比べて，定常光電流が大きい。試料の酸化に関係しているのかも知れないが，赤外吸収曲線には CO基の吸収は観測されなかった。

図 2.75 に 50 Mrad 照射ポリエチレンの応答波形を示す。非常に複雑な過渡応答が観察される。

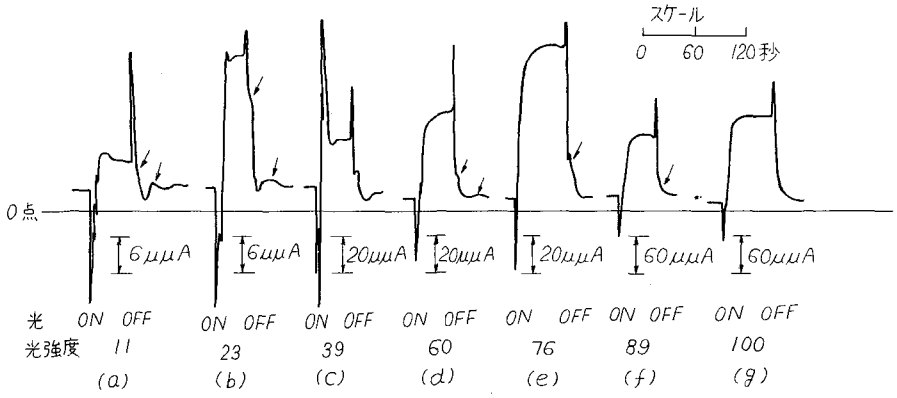


図2.75 50 Mrad 照射ポリエチレン光電流応答波形（クセノン光 6900 A° 以下カット）（試料厚 40 ミクロン，印加電圧 1085 V）

光照射開始のときの過渡応答は電流振動を含んでいるが，光強度が強くなるにつれて，その振動の数が少なくなり，次第に整った波形になる。振動の微細構造は試料によって異なる。光照射を停止した時の減衰曲線には，小さなハンプが常にみられる。図 2.75 に示す場合には，光停止後，6 秒と 24 秒附近に 2 つのハンプがみられ，その現われる時間は光強度には関係していないようである。しかし，そのハンプ電流の大きさと定常光電流の比は光強度の減少函数であるため，光強度が大きくなるに従って，その寄与の割合が小さくなる。従って，光強度が大きい程，整った波形となる。図 2.76 に同一試料で再び実験した結果を示す。同一光強度で全く同じ値の応答波形を示しているとは言えないが，波形は酷似している。定常光電流の絶対値はほぼ等しいと言える。

図 2.77 に 100 Mrad 照射ポリエチレンの光電流波形応答を示す。この試料は，タングステン光による実験の場合のポリエチレンと同様のもので，電子線照射後約 1 ケ年を経過しているため，定常光電流の絶対値は小さくなっている。電子線照射後は空気中に曝されていた。光照射開始時の応答は，光強度 4 の場合を除いては，タングステン光による実験の場合のように単純である。ところが一方，光停止後約 24 秒に大きなハンプが現われている。これらのハンプは，トラップからの電子の thermal release に関係があると思われる。

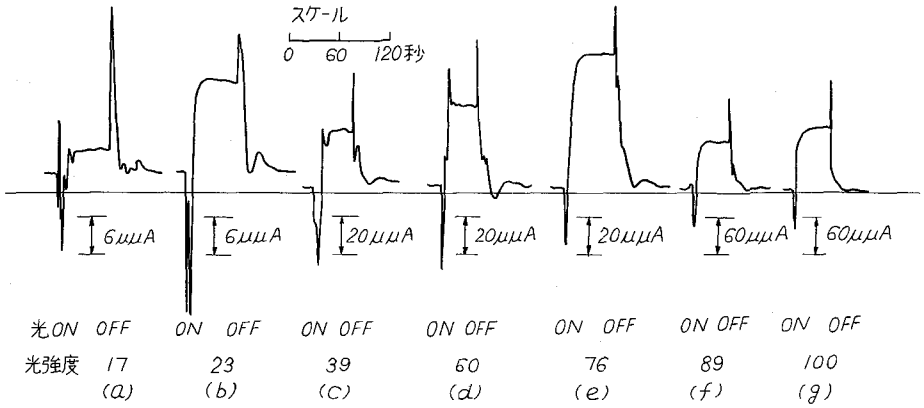


図2.76 50 Mrad 照射ポリエチレンの光電流応答波形（クセノン光 6900 A° 以下カット）（試料厚 40 ミクロン，印加電圧 1085 V）

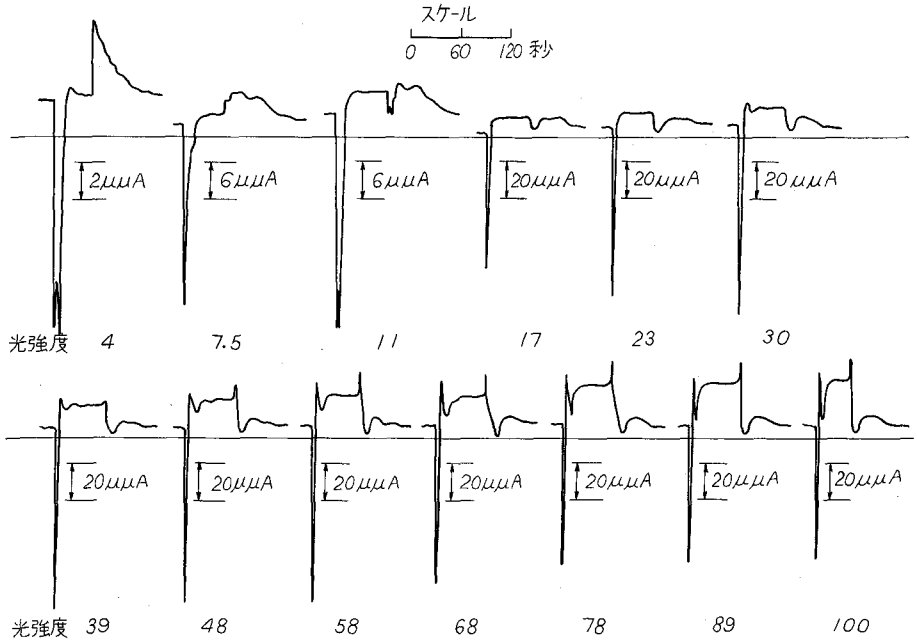


図2.77 100 Mrad 照射ポリエチレンの光電流応答波形（クセノン光，6900 A° 以下カット）（試料厚 40 ミクロン，印加電圧 1085 V）

3.5.2 光強度と光電流

非照射ポリエチレンで典型的な電流応答波形を示す試料では，光電流値の光強度に対する関係は図 2.78 のようになる。既述の如く，過渡応答ピーク光電流が定常光電流に比べて非常に大きく，一桁相違している。過渡ピーク光電流は光強度にほぼ比例している。定常光電流は低い光強度から

急激にある値になって sublinearとなり，高い光強度では，linear になるような傾向である。この場合暗電流は 2×10^{-13} Aであるけれども，測定される電流は1桁大きく，10^{-12} A程度である。それは短絡電流がその程度流れるために，起る現象である。短絡電流が 10^{-13} A の場合もあるけれども，10^{-12} A程度の場合もあり，そのため低い光強度では，測定誤差が大きくなる可能性がある。

図 2.79 に応答波形の異なる非照射ポリエチレンの光電流－光強度特性を示す。ある光強度から急に光電流が観測される傾向は同じである。大きな光電流が得られる非照射ポリエチレンでは，この光強度の範囲内で，ある光強度以上で sublinear である。この傾向は 100 Mrad 照射した試料を長期間空気中に放置しておいた試料の示す特性に似ている。それを図 2.80 に示す。暗電流は両者とも，1×10^{-13} Aよりも小さいが，光電流には大きな差がある。

図 2.81 に 50 Mrad 照射ポリエチレンの光電流－光強度特性を示す。低光強度の場合には，100 Mrad 照射の場合と同じような勾配で，光電流が光強度に対して増大し，飽和する傾向がみられるが，更に光強度が高くなると，非照射の場合に立ち上った光強度のところで，supralinear の特性を示す。

3.5.3 光電流－電界特性

今までの光電流のデータは 40 ミクロン厚に約 1000 V の電圧を印加した時の

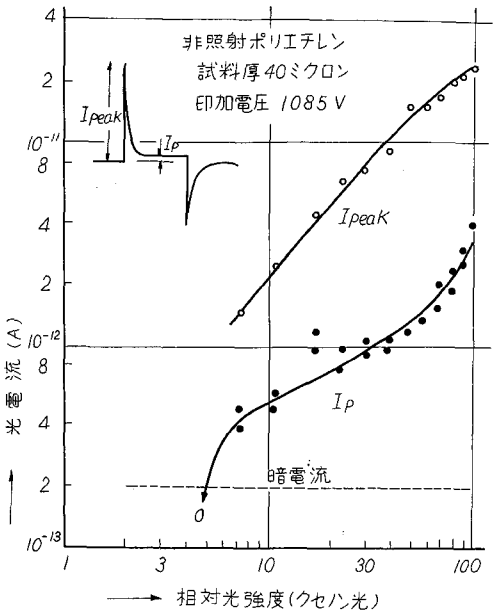


図2.78 非照射ポリエチレンの光電流－光強度特性

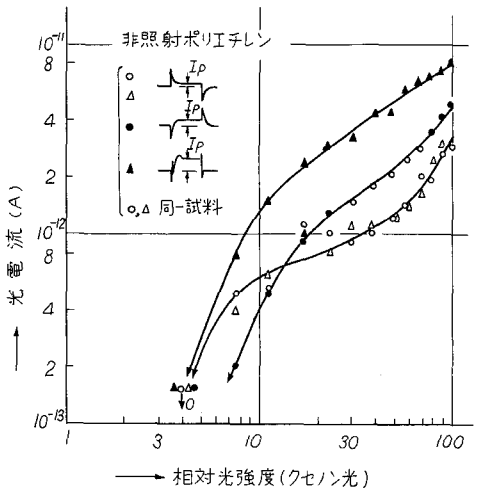


図2.79 非照射ポリエチレンの光電流－光強度特性

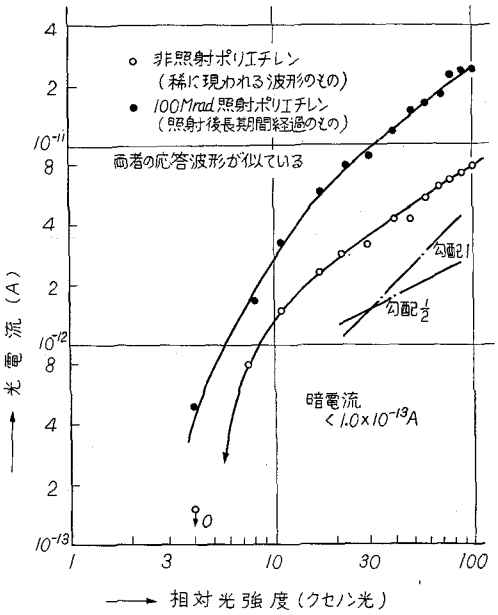


図2.80　光電流応答波形の似ている非照射および100 Mrad 照射ポリエチレンの光電流－光強度特性

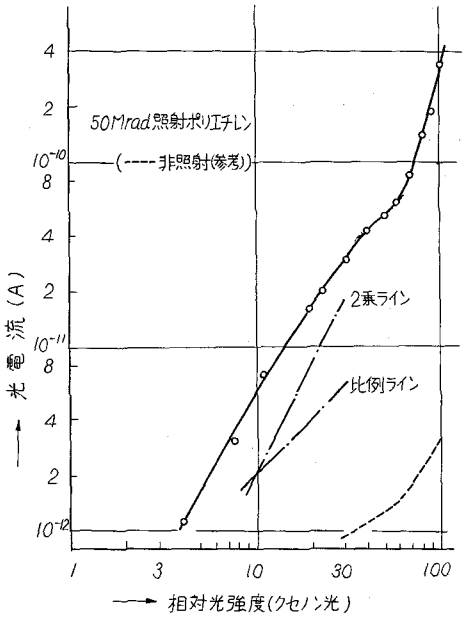


図2.81　50 Mrad 照射ポリエチレンの光電流－光強度特性

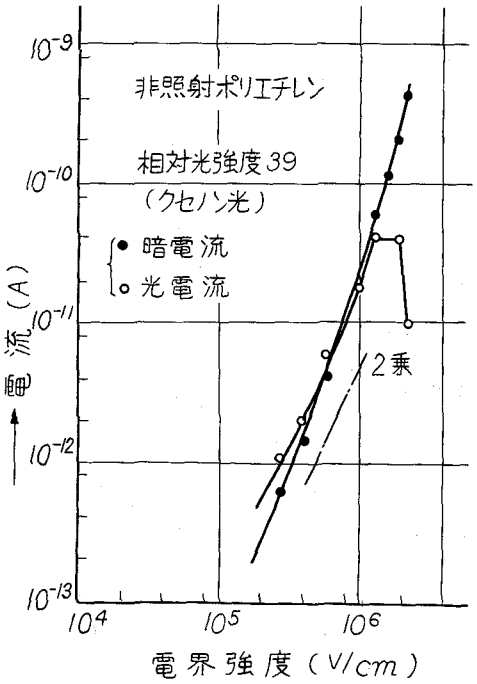


図2.82　非照射ポリエチレンの暗電流及び光電流の電界依存性

ものである。この場合，J－F 特性から考えて，オーム則領域にあるものや空間電荷制限領域にあるものがある。前者はポリエチレンに電子線をある程度以上照射したとき，後者は非照射のとき起る。従って，非照射試料と照射試料では電気伝導形式の異なる場合に比較したことになる。そういった意味で，電界に対する光電流の依存性を調べる必要がある。又，さらに高電界において，つまり，暗電流が急増する絶縁破壊直前において，光電流がどの様な依存性を示すか調べることは，高電界電気伝導現象を調べる上にもかなり興味のある問題である。

図 2.82 に典型的応答波形を示す非照射試料の光電流および暗電流の電界依存性の代表例を示す。暗電流が空間電荷の影響を受けて

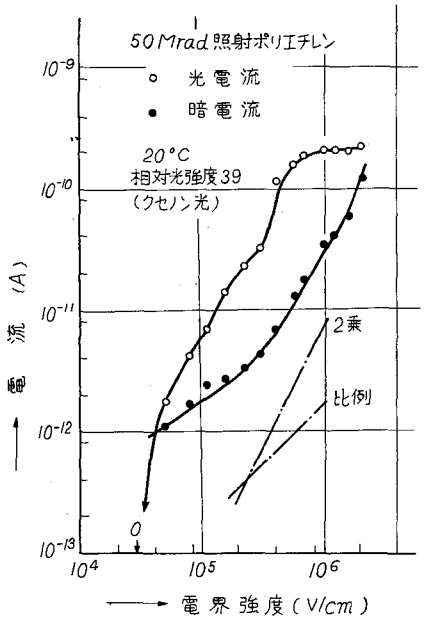


図2.83　50 Mrad 照射ポリエチレンの暗電流及び光電流の電界依存性

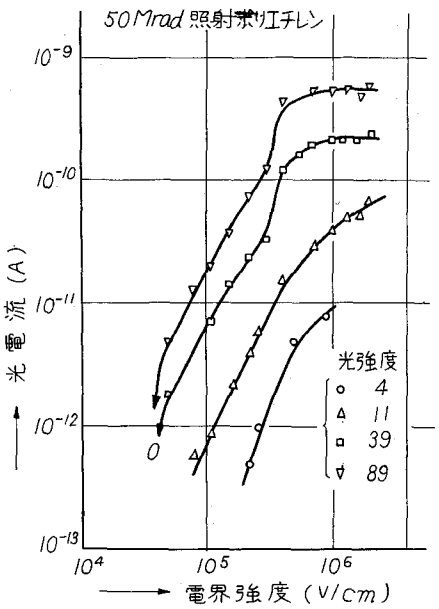


図2.84　50 Mrad 照射ポリエチレンの光電流の光強度及び電界に対する依存性

いる領域で光電流は電界に対して急峻に立ち上り，暗電流が急増する領域で，光電流は飽和を示す。更に高電界では光電流が減少している。同様のことを 50 Mrad 照射試料について，図 2.83 に示す。暗電流がオーム則に従う低電界のある電界で急にある値の光電流が得られる。暗電流のオーム則領域で光電流は電界の 2 乗に比例していることはタングステン光による場合と同様である。暗電流が 2 乗則領域に入ったところで光電流は急増し，さらに暗電流が急激を始める領域で光電流は飽和現象を示している。光の相対強度を変えて，その特性をとると 図 2.84 の如くなる。光強度が強くなるほど，光電流飽和を示す電界が低電界側にずれる傾向にある。飽和を示す電界以下では，光電流はほぼ電界の 2 乗に比例しているといえる。光電流の値の大きい非照射試料及び 100 Mrad 照射後長期間経過した試料に対する同様の実験結果を 図 2.85，図 2.86，図 2.87 に示す。非照射試料では，暗電流が空間電荷の影響を受けている領域で光電流が急増し，暗電流が急増するところで，飽和現象がみられ，定性的実験事実は 図 2.82 と同じである。100 Mrad 照射の場合には，暗電流の増大と共に，光電流が増大し，高電界で暗電流が急増すると，光電流に飽和が観測される。

3.5.4　光電流に対する酸素の効果

真空中でポリエチレンに電子線を照射し，ある程度の時間経過ののち，空気中にとり出して，ある期間放置したのちに，光電流の測定をしていた。これまでにみたように，ポリエチレンの光電流が大きく観測されるものでは，1715 cm^{-1} 近辺の＞CO の赤外吸収がみられた。この吸収に関連し，

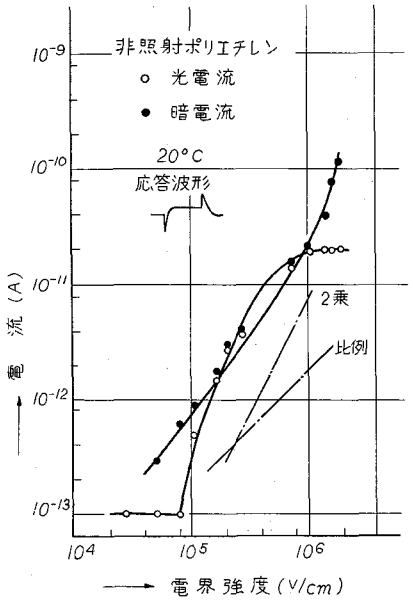


図2.85　非照射ポリエチレンの暗電流及び光電流の電界依存性

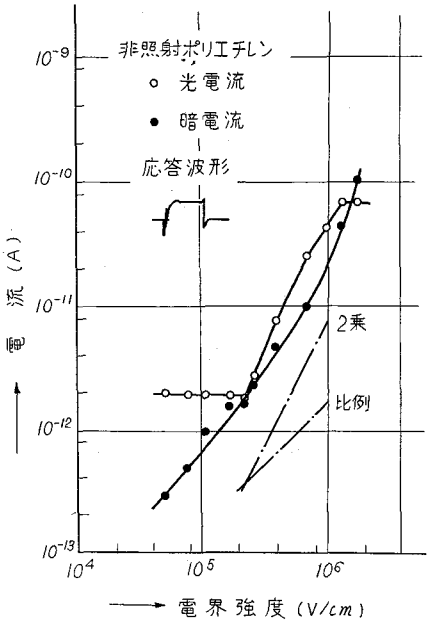


図2.86　非照射ポリエチレンの暗電流及び光電流の電界依存性

光電流及び暗電流に対する酸素の影響を調べるために次の実験を行なった。

電子線照射後，光電流測定に至るまでに，試料が空気に触れることを極力避けるため金蒸着電極は前もって作成しておいた。真空中において 50 Mrad 電子線を照射したのち，1時間後，空気中にとり出して，2分の後，真空中にセットした。1時間後，直流電圧 1085 Vを印加して，光電流の測定を開始した。その結果を図2.88に示す。暗電流及び光電流の初期の下りは，電界と光が同時に存在するときに示す現象で，タングステン光照射の場合にもみられている。その経歴を経て，ある程度時間が経つと，暗電流及び光電流の時間依存性はほとんどなくなる。13 時間真空中放置後 30 分空気中に曝露したが，その影

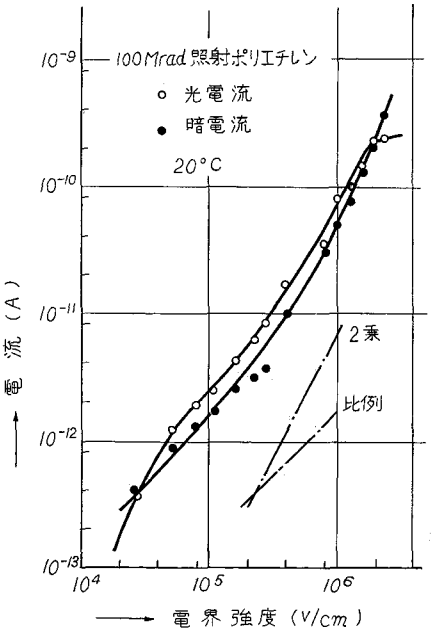


図2.87　100 Mrad 照射ポリエチレンの暗電流及び光電流の電界依存性

響はなかった。約 50 時間まで真空に保ち，その後， 20 時間空気中に放置して，再び測定すると，暗電流は 1/5 に減少し，光電流は不変であった。

一方，真空中照射後 1 時間ののち，空気中に 24 時間放置して，測定を行ったものを図 2.89 に示す。時間のとり方は，光電流測定開始時間を零とした。光と電界が共存する場合に一種の焼鈍が起ることはこれまでと同様である。暗電流は，前実験での空気中曝露後の値にすぐに近ずく。光電流は，実験開始後あまり変化はないが，真空中にある一定の時間置いておいたものに比べて，約 1/5 となっている。

そこで，次の 3 つの場合について，＞CO の赤外吸収の程度を比較すると図 2.90 となる。

#1 50 Mrad電子線照射後空気中 25 時間曝露

#2 50Mrad 電子線照射後空気中 4 日曝露

#3 50Mrad 電子線照射後真空中に 3 日，空気中 24 時間曝露

#1と#2では＞CO の存在の仕方は相似であるが，#3 とは全く異なる。すなわち，真空中に 3 日放置後，空気中に曝らすと，$R-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-R'$ の吸収が多くなる。もちろん，真空中からとり出した時にはこの付近の吸収は存在しない。

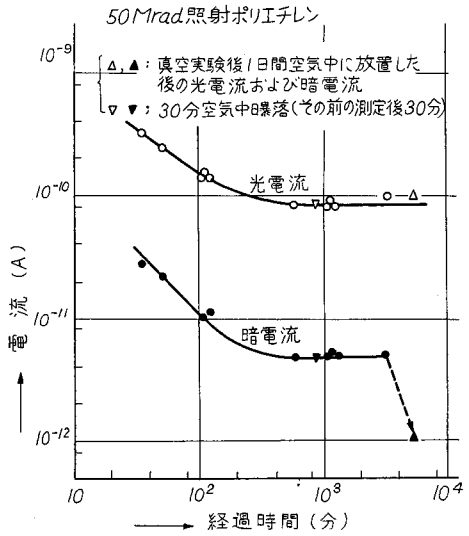


図2.88 真空中照射後 2 分間だけ空気に曝した試料の光電流及び暗電流の時間特性

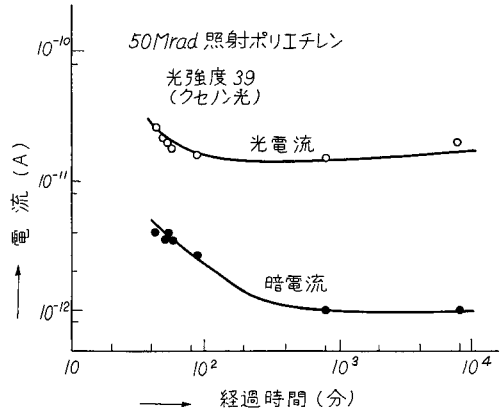


図2.89 真空中照射後空気中に曝した試料の光電流及び暗電流の時間特性

この様に吸収の様子が，真空中の経過時間に関係しているにもかかわらず，暗電流及び光電流の大きさとの相関々係を見い出すことは困難である。

この吸収が電流に関係しているとすれば，暗電流を減少する役目をしていることになる。照射に

よって暗電流を増大している源（たとえばある種の遊離基）と酸素が結合することが考えられる。光電流に関しては，照射後すぐに空気中に曝露したものは小さいので，同様に酸素がキラーとなる効果が考えられるが，真空中長時間放置後，空気中に曝したのちの光電流には変化はないにもかかわらず，＞CO の吸収には変化が生じることが説明されない。光電流の源となる生成遊離は真空中で安定化すると考えられる。

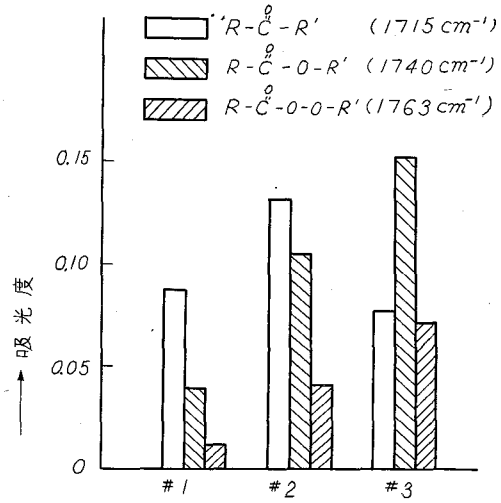


図2.90 1715 cm⁻¹ 近辺の赤外吸光度（ポリエチレン）
#1 50Mrad 電子線照射後空気中曝露 25 時間
#2 50Mrad 電子線照射後空気中曝露 4 日
#3 50Mrad 電子線照射後真空中に 3 日 空気中曝露 1 日

3.5.5 光電流に対する結晶化度効果

光電流や暗電流の発生する源はドナーであり，トラップ制御でその値が決っていると考えられ，それらの準位は結晶化度にも関連しているはずなので，その効果を調べるため，今までの高密度ポリエチレン（ショーレックス 5008）のほかに，低密度ポリエチレン（スミカセン，ユカロン，ミラソン）に対して実験を行なった。

それらの光電流の応答波形を図 2.91 に示す。この場合のユカロンでは，非照射ショーレックスで稀にみられる型に属していると考えられる。従って，光電流も非照射にしては，比較的大きい値が得られた。スミカセン及びミラソンでは，光電流の値はいったいに小さく図 2.91 (b)に示すように光電流に大きな振動がみられる。この振動は規則正しいものではない。電極のコンタクト・ノイズか bulk の現象かは明確でない。光の強さに対する光電流の依存性は図 2.92 の如くなる。光電流値の大きいユカロンでは，20以上の光相対強度で，光電流応答波形の似ているショーレックスと同様の依存性を示している。ミラソン及びスミカセンでは，光強度の大きな領域で飽

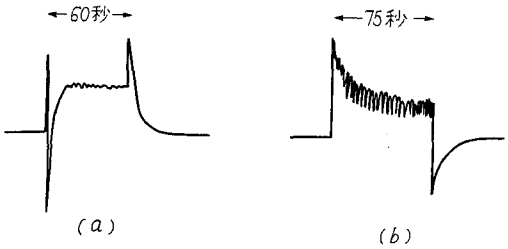


図2.91 光電流波形応答（図式的表示）
(a) ユカロン
(b) スミカセン，ミラソン

和を示している。3種類の低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンであるショーレックスの相違は低い光強度の場合に，後者は光が弱くなると光電流が激減するのに対し，前者はその依存度が緩慢であることである。そのために，光強度によって，光電流の大小関係が変る。この場合，光源のスペクトル変化が影響してくることも考えられる。光電流の大きさに対する結晶化度の効果は明白ではないが，この場合のユカロンを例外的に考えると，ある光強度以上で，低密度ポリエチレンは飽和現象を示すために，高密度ポリエチレンよりも小さな値を示す。

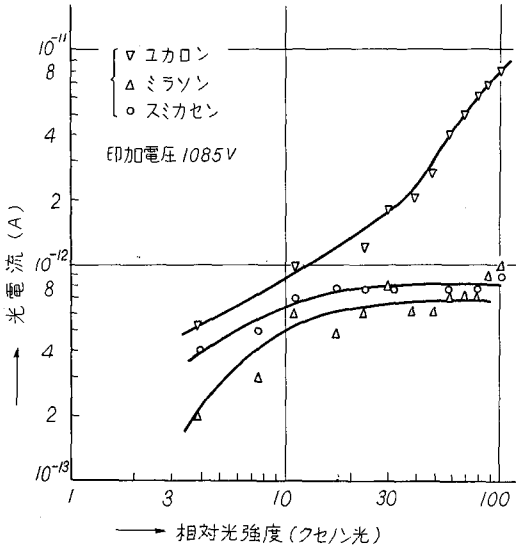


図2.92　各種ポリエチレンの光電流－光強度特性

図2.93，図2.94および図2.95に低密度ポリエチレン3種の光電流及び暗電流の電界依存性を示す。暗電流の増大に従って，光電流は電界に対し増大し，高電界で飽和して，更に高い電界で減少する傾向はショーレックスの場合と同様である。飽和の臨界電界は試料によって異なるが，ポリエチレンの密度に関連して，有意差を見つけることは出来ない。

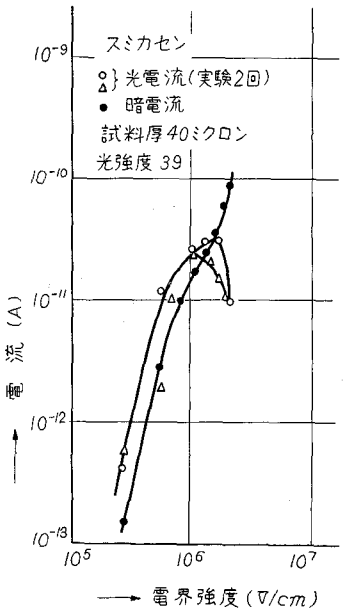


図2.93　スミカセンの光電流及び暗電流の電界依存性

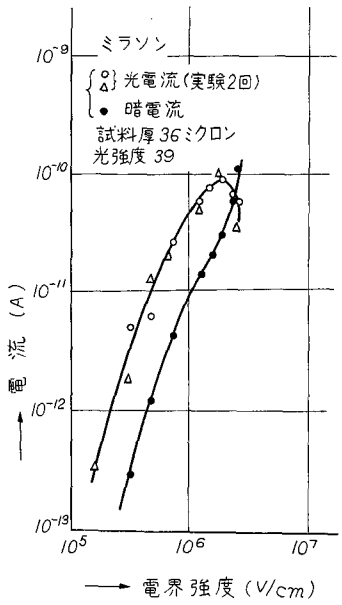


図2.94　ミラソンの光電流及び暗電流の電界依存性

3.5.6　他の材料の光電流

ポリカーボネートにおいて，クセノンの同一光線（6900Å以下カット）からの光で，光

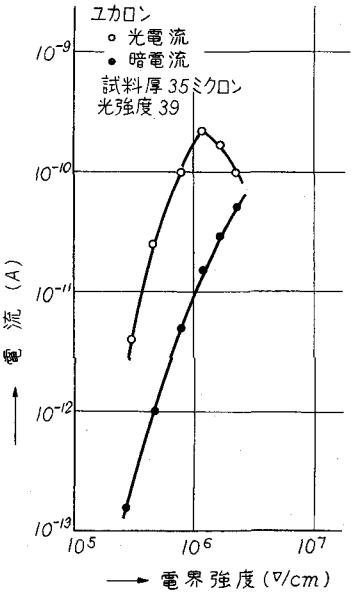


図2.95　ユカロンの光電流及び暗電流の電界依存性

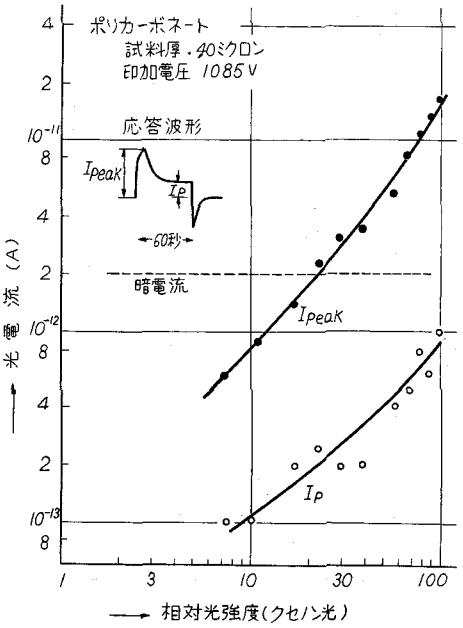


図2.96　ポリカーボネートの光電流の光強度依存性

電流が流れるが，定常光電流は非常に小さい。光強度に対する依存性を図 2.96 に示す。同時に応答波形を図式的に示した。光電流の波形や光強度に対する依存性はポリエチレン（ショーレックス）の場合に似ている。暗電流の大きさに比べて，定常光電流が非常に小さいので測定が困難である。さらに，暗電流は他の材料に比べノイズが大きいので，電源ふらつきに対しかなり敏感になる。そのため高電界では光電流がノイズにマスクされて，測定が不可能となった。

参考のためにマイカについて光電流を測定すると非常に大きな値が得られた。その結果を，図 2.97 と図 2.98 に示す。マイカの種類は不明であるが，黒い斑点を多く含むマイカであった。光電流の測定では，黒い斑点の存在する場所を避けて，透明の部分だけを使用した。光電流の応答波形は，過渡のはね返りもなく，図 2.97 に示すようなきれいな波形であった。時にはこの種の波形に緩慢に増大する電流が加わることもあった。暗電流及び光電流の絶対値は高分子材料のそれらと比べて，桁ちがいに大きい。

3.6　実験結果検討

可視光および近赤外光の励起によって，ポリエチレン中に光電流が流れることが見い出された。暗電流のみかけの活性化エネルギーがここで用いた光のエネルギーに近いことは注目に値する。実験結果から，光電流は大きく 2 種類に分けられる。すなわち，1 つは光照射開始と同時に 1 ～ 2 秒以内に増大し，光照射中といえども減衰する光電流であり，他の 1 つは光照射開始と同時に増大し，照射中

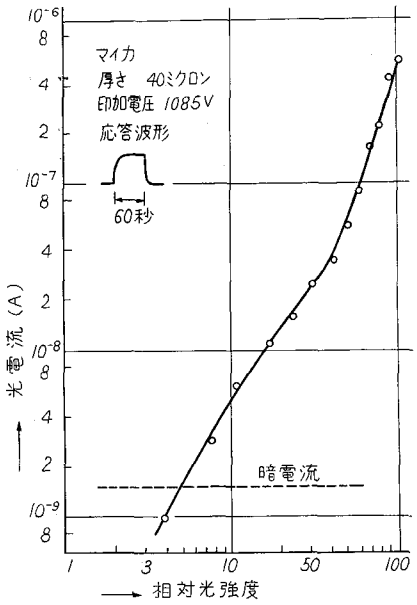


図2.97 マイカの光電流の光強度依存性

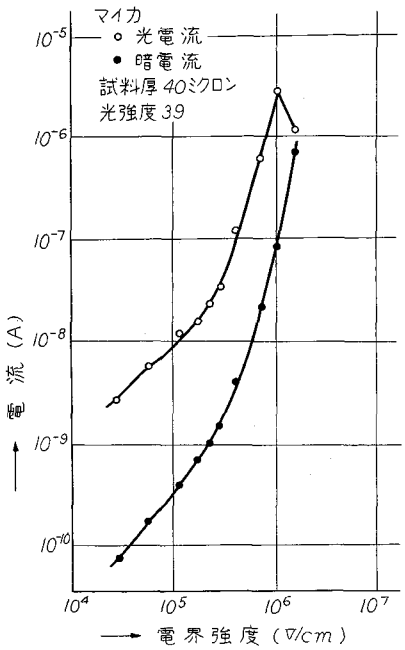


図2.98 マイカの光電流と暗電流の電界依存性

は一定の値を示す光電流である。前者の電流は電子線を照射しないポリエチレンの常温の観測で顕著にみられる。35℃ 以上になるとその過渡応答はほとんどなくなる。これは，電極近傍の空間電荷の再配置によって起るものと考えられるが，詳細は不明である。後者の電流は電子線照射を行なった試料で大きく観測される。ここでは後者の定常光電流のみについて検討する。

まずタングステン光による実験結果から考えられることを述べる。非照射試料ではこの場合，定常光電流が非常に小さいので，電子線照射ポリエチレン（ショーレックス）についての光電流の検討を行なう。

ポリエチレンを近赤外光に曝したときに光電流が誘起される原因は2つ考えられる。すなわち1つは光の放射加熱によって試料の温度が上昇することにより導電率が増大することであり，他の1つの光電効果である。前者はすでに述べたように光電流の原因から除外することが出来る。光電効果は表面あるいは bulk の性質に関係しているが，もし前者ならば取扱いが非常に困難である。次に示す実験事実を根拠に，光電流は bulk の性質の変化によるものだと考える。

(イ) 光電流は印加電圧の極性に無関係である。

(ロ) あるきまった近赤外光に敏感である。

(ハ) 試料厚さ 40 ミクロンは表面層が大きく影響するには厚いと考えられるのに，放射線照射によって，暗電流及び光電流が大きく変化する。

ポリエチレン中の光電流が bulk の性質の変化の反映だとすれば，1.2 eV という小さなエネルギー

の光に敏感だという事から判断して，ある種の準位に捕えられた電子の光学的励起が起ると考えるのは自然である。ポリエチレンのバンド・ギャップ巾あるいは励起エネルギーは約 7 eV であるので，バンド間の遷移は無視することが出来る。多重光子過程が起るほど光強度は強くない。

ポリエチレンの光伝導の性質は通常の光伝導体のそれとは次の点で異なっている。まず，光電流－光強度特性の光強度の大きい領域で，光電流は飽和特性を示さず，supralinearity を示している。このことは，2種以上の準位が存在することを明示している。次に，光電流にみかけの活性化エネルギーがあり，その値が暗電流のみかけの活性化エネルギーに等しいことである。このことは，電子がポリエチレン中を電界によって走行するときに，トラップに捕えられる時間が走行時間よりも大きいことを示すもので，いわゆる trapping conductionを行なっていると考える。

光電流－電圧特性から，トラップをもつ絶縁体中の空間電荷制限電流（SCLC）が流れているように考えられる。Lampert によると，§2.2で述べたように，ある電界になってトラップが満たされるとトラップのない場合の SCLC になる。本実験結果では，光電流が低電界で電圧に対して急激な増加を示し，高電界で2乗則に従っている。このことは，暗電流では観測されなかった Lampert の trap－filled－limit が観測されたかのようにみえる。しかし，もしそうだとすれば，2乗則に従うところでは，光電流の絶対値が，光の強度に関係せず一定の値になるはずである。電子の injection か extraction が起っていることあるいは，光照射のために電極が blocking になることなどが考えられる。要するに，光照射によって何らかの形で空間電荷効果が生じることは確かで，この際注目すべきは，この光電流測定時においては暗電流はオーム則に従っており，空間電荷の影響がみられないことである。

図 2.64 から，電子線照射を行なったショーレックスでは 1.2 eV を中心にもつ光子群に敏感であることが判明したが，これらは，フェルミエネルギー以下に再結合中心あるいはドナー準位が存在していることを示すもので，このエネルギー値が，他の浅いトラップのどの種のものとのエネルギー差であるかが問題になるが，図 2.99 に示すエネルギー・ダイヤグラムを提案する。

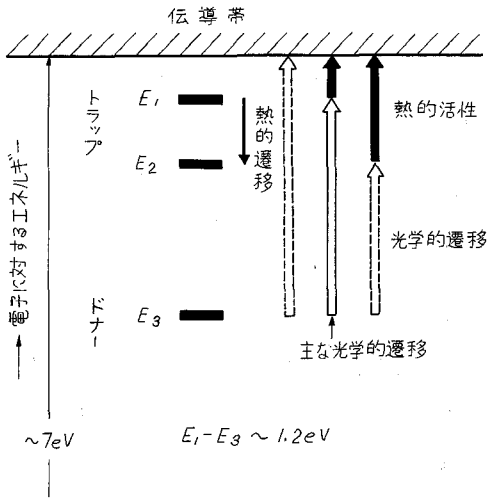


図2.99 ポリエチレンのエネルギー準位

光電流の温度依存性，supralinearity，および時間応答特性から2種のトラップを導入した。第2章の結果から深いドナーを考える。このドナーは電子の供給源

であると同時に，再結合中心の役目をするはずである。ドナー準位と2種のトラップ準位のどちらかとの間が 1.2 eV であるが，低温で光電流が小さな活性化エネルギーをもっていることから考えて，E_1 と E_3 の間が 1.2 eV であると結論できる。

次にクセノン光で実験した結果を整理すると，

(イ) 光電流の応答速度は光の強さが増大すると多少増大するが，不感である。

(ロ) 照射ポリエチレン（ショーレックス）では，光電流は，低光強度では光強度に比例し高光強度で supralinearity を示す。非照射ポリエチレンでは極端に小さい光強度のときを除いて，sublinear から linear になる。

(ハ) 照射ポリエチレン（ショーレックス）では，光電流は，暗電流がオームの法則に従う領域で，電界の2乗に従い，暗電流の2乗則領域で光電流が急増し，暗電流が急増する領域で飽和を示す。非照射ポリエチレンでは，暗電流の急増の領域で，光電流が急増し，暗電流がさらに急峻に増大する電界領域で，飽和ないし減少を示す。

以上の整理はかなり大ざっぱなものであるが，これらの実験事実をタングステン光による実験事実から推定したモデルで説明することが出来るかどうかを検討する。

非照射試料においてもドナーは存在していると考える。その濃度は照射試料に比べて小さい。そのことは，前章で導電率が小さいこと，フェルミ準位が低い（電流の活性化エネルギーが大きい）ことなどから推測出来ることである。光励起においては，その励起エネルギーが小さいことから考えて，ドナーの電子が励起されるとすることは妥当なことである。非照射の場合には，sublinear と linear がみられることは納得出来る。ドナーの数が少ないと思われる結晶化度の小さいポリエチレンではこの励起光の範囲で，飽和がみられている。電子線を照射するとドナー準位が数多く導入される。この準位の導入を electronic doping と考えれば，ある励起光のところでは，トラップを埋めてしまう情況が考えられドナーの捕獲断面積が大きいとすれば，トラップの捕獲断面積が，この条件になると，電子の寿命が励起光と共に増大し，その結果光電流の supralinearity が観測されると考えられる。この場合には，応答時間は trap−control でなくなるので，応答速度が速くなるはずであるが，実験データではそれほどの変化はみられない。応答波形からも分るように，どの応答時間を選べばよいか明確でないため，これ以上の考察は出来ない。

光電流の電圧依存性では，暗電流が空間電荷の影響を受けている領域で光電流が急増しているのは，電極からの注入電子による効果が有効であると考えられる。又，さらに高電界では暗電流は急増するが，そこでは，前章で考察したように Poole−Frenkel 効果が主な機構になっている。その領域ではドナーからの電子の引出し効果が起っているので，光電流が飽和したり減少したりすると考えられる。

3.7 結　言

ポリエチレンに近赤外光を照射すると，光電流が流れることが確かめられた。これは，ポリエチレ

ンで電子伝導が起っていることを明確に示すものである。

この電流はある準位に捕えられている電子の光による励起過程が起る結果として観測されるものである。前章で考察した結果も含めて，トラップ及びドナーが存在することが結論された。そのドナーはトラップと共に電子線を照射すると数多く導入されることが分った。結晶化度の効果から，ドナーは結晶部に存在していると考えられる。

電気伝導現象については詳細に検討することは出来ないが，電極からの電子の注入によって，光電流が実効的に大きくなっていることは確かで，特に，高電界光電流の飽和現象は前章の Poole－Frenkel 効果を支持するものであることは注目に価する。伝導現象や光による励起現象をある程度説明するために，２種のトラップとドナーの３つの準位からなるエネルギー・ダイヤグラムを提案した。ポリエチレンに特有の導電現象は，暗電流と光電流のみかけの活性化エネルギーが同じであることで，trapping conduction が起っていると考えられる。

ドナーと＞CO の吸収の間には直接的な相関々係はなく，ドナーが安定するまでに酸素に触れるとその性質を失うようである。

第3章 文　献

(1) J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., A236 (1956) 464

(2) K. Moorjani & C. Feldman, Rev. Mod. Phys., 36 (1964) 1042

(3) K. Hiroike, Phys. Rev., 138 (1965) A422

(4) K. Yahagi, Memoirs of the School of the Science & Engineering, Waseda Univ. No. 24 (1960) 1

(5) F. N. Coppage & F. C. Peterson, Sandia Co., Reprint, July (1965) 1

(6) P. Hedvig, J. Poly. Sci., A2 (1964) 4097

(7) Ф. Ф. Коджесплров, Ф. И. Коломойцев & А. Я. Якунин, Извесмия Выссмих Учевнысх Зоведеиий Физика №2 (1964) 142

(8) J. H. Simpson, Proc. Roy. Soc., A63 (1950) 86

(9) A. Charlesby & R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271 (1963) 170

(10) A. Charlesby & R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A271 (1963) 188

(11) M. Leda, M. Kosaki & U. Shinohara, J. Phys. Soc. Japan, 18 (1963) 1103

(12) D. B. Ebeoglu, Am. Soc. Testing Mats., 65 (1965) 777

(13) K. Yahagi & K. Shinohara, J. A. P., 37 (1966) 316

(14) W. A. Hartman & H. L. Armstrong, J. A. P., 38 (1967) 2393

(15) F. N. Coppage & R. G. Kepler, IEEE Trans. NS13 (1966) 127

(16) J. C. Slater, Phys. Rev., 103 (1956) 1631

(17) H. J. Wintle & A. Charlesby, Photochem. Photobiology, 1 (1962) 23

(18) H. J. Wintle, ibid., 3 (1964) 249

(19) H. J. Wintle, ibid., 4 (1965) 803

(20) L. K. Monteith, J. A. P., 37 (1966) 2633

(21) D. M. Compton, G. T. Cheney & R. A. Poll, J. A. P., 36 (1965) 2434

(22) H. Lackner, I. Kohlberg & S. V. Nablo, J. A. P., 36 (1965) 2064

(23) S. A. Fridrikhov, P. V. Smirnov & L. A. Serebrov, Sov. Phys. Solid State, 6 (1964) 1046

(24) E. L. Frankevich & E. I. Balabanov, ibid., 7 (1965) 570

(25) E. L. Frankevich & E. I. Balabanov, ibid., 7 (1965) 1352

(26) A. Rose, RCA Rev., 12 (1951) 362

(27) H. J. Wintle, Photochem. Photobiology, 6 (1967) 683

(28) E. Fukuda & J. F. Fowler, Nature, 181 (1958) 693

(29) R. H. Bube, J. A. P., 32 (1961) 1621

(30) F. Cardon & R. H. Bube, J. A. P., 35 (1964) 3344

(31) H. B. DeVore, RCA Rev., 20 (1959) 79

(32) R. H. Bube, W. M. Grove & R. K. Murcison, J. A. P., 38 (1967) 3515

第２部

第４章　高分子絶縁材料の絶縁破壊

第4章　高分子絶縁材料の絶縁破壊

4.1　緒　言

凡ゆる電気施設には電気絶縁物が必要不可欠である。しかも“絶縁物の破壊”即“電気施設の破壊”といわれるほど重要な使命を担っている。電気事業が始まって以来，優れた絶縁材料が開発され使用されて来たが，そこで2つの重要なことが考えられる。1つは絶縁物が絶縁物としての性質を失う程度に劣化することであり，他の1つは運転電圧ないしは多少の過電圧で絶縁破壊を起すことである。従って電気施設の保守に当って，絶縁劣化と絶縁破壊の関係を知ることは，固体絶縁物については特に重要である。我々が絶縁材料を考えるとき，このような保守の面のほかに，更にアクティヴな面すなわち材料設計あるいは材料選択の面がある。このことは産業の発展，都市集中などに起因する電力需要増大に伴って最近送電々圧が上昇して来ているので，一層重要性を増して来る。ここで，クローズ・アップする問題は低減絶縁と新材料の開発の2つであろう。それらを通して技術的及び経済的に正しい絶縁方式を考え出す必要がある。

さて，絶縁劣化と絶縁破壊との関係を調べる場合，重要なのは物質の構造と絶縁破壊の関係を明確にすることである。すなわち，物性論的な研究が，問題解決のための1つの非常に有用な手段を与えると考えられる。この研究方法では，巨視的な量（例えば絶縁破壊電界）が原子や電子という微視的なものの集合の仕方によって決定されると考えている。この様な考え方では，当面の劣化の問題は物質の微視的な状態の変化を表わしていることになる。その微視的な状態の変化と絶縁破壊の相関々係を明白にすることが，我々の今後の任務である。

上述のような研究の立場から絶縁劣化と絶縁破壊，あるいは物質構造と絶縁破壊の関係を調べるには物質構造の比較的簡単なもので且つ，実用に広く使用されている絶縁材料を選び出して，実験を行なうことが必要である。そこで電気特性が優秀で中程度の電圧階級に用いられているポリエチレンとポリエチレンよりも耐熱性の優れたポリカーボネートについて実験を行なった。これは，これまでの章の延長となる。これらの材料は，最近，超高圧ケーブルへの試作が検討されている。絶縁物の劣化は直接自然劣化を扱わず，高エネルギーの電子線照射を行なって，材料の物質構造を変化させ，その変化と絶縁破壊の関係を調べた。これは放射線による絶縁物の改質や劣化に関連し，今後の原子力発電に付随して極めて重要な問題となろう。

絶縁物の絶縁破壊の機構は数多く提案されたにもかかわらず，無機材料の単結晶においてすら，定量的には明白になっていない状態なので，結晶と非結晶の混合である高分子材料では絶縁破壊機構を極めることは困難である。これまでの章で検討して来たように，ドナーや電子トラップが電気伝導に重要な影響を及ぼしているが，これらが絶縁破壊に関連していることは確実で，これらの関係を調べ

ることによって，絶縁破壊の機構を更に明確にする端緒が得られるだろう。

4.2　高分子絶縁材料の概説

最近の電気絶縁の発展は新しい絶縁材料の開発に負うところが大きいことは論をまたない。そのうち特に重要なのは合成高分子の開発である。そのため多くの種類の電気施設の設計，信頼性および性能が改善されて来ている。高分子材料は樹脂とゴム弾性体の２種に分けられる。大戦前は綿，麻，紙などの天然繊維，ロジン，コールタール，ピッチ，シェラック，アスファルトなどの天然樹脂，唯一つの合成樹脂であるフェノール樹脂および天然ゴムであったが，今日では戦後の高分子合成技術の進歩によって多数の新しい絶縁物が開発された。中でも塩化ビニール，ポリエチレン，ポリアミド，エポキシ樹脂などは広く電気絶縁に使われるようになった。一方，ゴム弾性体の分野では，天然ゴムに代るものとして，ネオプレン，ニトライル（ＡＢＮ），SBR，ブチル，ポリエステル，シリコーン，フッ化炭素などがある。そのほか新しい優れた材料が実験室的あるいは現場試用で評価されつつある。

現在の段階では高電圧絶縁の主役は油浸紙であり，価格および電気性能の点でそれに代る合成物がみつけられていない。然しながら，超高圧送電化に伴って，ε，$\tan\delta$ への要請が厳しくなって来ているので，油浸絶縁紙に代るべきものを早急に開発しなければならない段階に来ている。現在の使用状況からながめると，プラスチックスは中程度の電圧階級に進出しているが，種々の高分子材料の超高圧絶縁への適用が検討されており[(1)(2)(3)(4)]，遠からず超高圧プラスチック・ケーブルの開発がなされるであろう。一方，絶縁紙の改良にも力がそそがれており，双方の改良の結節点として新しい絶縁物の登場が期待される。

高分子材料の電気的性質の研究は誘電特性と電気絶縁特性の２つの観点からおこなわれている。前者は物質の分子構造と直接関係しており，劣化との関連性も研究されている。又，実用上の観点から誘電率および誘電正接が劣化と関連して測定されている。後者の絶縁特性に関しては，電気伝導と絶縁破壊の両面から研究が行なわれている。電気伝導を高電界まで測定するとその延長上に絶縁破壊が存在することから考えても電気伝導を測定することは極めて重要であり，前章まではそれらを扱った[(5)]。

ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊の研究は過去 10 数年間なされており種々の報告がある[(6)]。交流絶縁破壊の実験を行なうときには，試料が放電にさらされないように特に注意が必要であり，電極構造が種々工夫されている。そうしなければ破壊が気中あるいは油中放電で決まるので，実験値は真の破壊電界とはならない。気中あるいは油中放電を起さないようにした時のポリエチレンの古典的なデータは図 2.102 の中に示す Stark と Garton の結果[(7)]である。彼らは 0 ℃以下では真の絶縁破壊であるが，それ以上では電気機械破壊であるとしている。数多くの高分子の破壊電界はガラス転移温度以上で減少する。PMMA は数少ない例外でガラス転移温度以下の 20 ℃から減少し始める。従って，電気機械破壊の仮説が確立した訳ではない。然しながら数多くのグレートのポリエチレンで測定したところこの仮説はガラス転移温度以上での破壊値－温度特性をほぼ予想させるものである。

Oakes[8] は室温でメルト・インデックスが2～200のポリエチレンについては破壊電界はほとんど変らないことを示した。Stark[7] らはヤング率がガラス転移温度以上で減少していくことと数値的に対応させ，ヤング率から計算した破壊電界と実験値が 50 ℃以上でほぼ一致すると述べ，さらに，放射線照射によってヤング率を大きくすると，それに対応して破壊値が増大することを示した。Moll と Le Fevre[9] も原子炉で照射を行なった試料について，ヤング率と絶縁破壊の関係を論じている。犬石[10] および犬石ら[11] はこの高温領域で方形波パルス電圧と直流電圧印加のときの破壊電界の比較，Fava ら[12] はインパルスと直流電圧印加のときの破壊電界の比較及び光学系を用いて破壊までの厚さの変化の測定から電気機械破壊が確からしいとした。Artbauer と Griač[13] はインパルス及び直流破壊との比較のほかに，メルト・インデックスの効果から von Hippel の空間電荷の仮説を支持している。

常温以下の低温領域での絶縁破壊電界は温度に無関係だといわれている[6]。この領域での絶縁破壊機構は通常真のものと考えられており，厚さに依存しない。然しながら Riddlestone[14] は内部温度上昇を提案した。20 ℃以上の温度で AC の真の破壊電界が DC の値より小さく，－95 ℃ ～－195℃ ではほとんど違わない事実から破壊機構を推定している。ここでは試料の厚さは 10～60 ミクロンであり，さらに厚い試料かあるいは高い周波数の電圧印加では，加熱効果が有効となるだろうとした。これは Chapman と Frisco[15] の 750 ミクロン厚試料の実験結果（－55℃～ 80℃）を説明するものとなる。しかし，この実験での測定破壊電界の絶対値が油中で放電が生じている時の値に近いことは気になるところである。低温での絶縁破壊は実験的には厚さに依存せず真の破壊と考えられているが[16]，絶縁破壊電界が温度に無関係であることは理論的には説明されていない。すなわち，真の破壊かアバランシェ破壊かであるが，簡単な方法でこの破壊電界を計算することは出来ないようだと言われているだけである。破壊に至るまでの時間遅れは 10^{-6} 秒以下と考えられている[6][16][17] ので破壊が電子によることは明白である。

破壊を行なう時の周囲媒質の影響も考慮に入れなければならないが，使用に際し注意すべき媒質が存在する[18] というだけで特に組織的研究はない。油中で実験を行なうと油中放電を受けたポリエチレンの破壊電界は室温から 60℃ までの温度では増大することが報告されている。等方性の圧力を加えて実験を行なうこと[19] は破壊の機構を決める1つの有力な手段であろう。これは格子間隔あるいはミクロ・ボイドに関連していて興味深い問題である。破壊機構への異なったアプローチの仕方は破壊前駆電流すなわち高電界電気伝導を測定することであり，数少ないけれども犬石ら[11]，Lawson[20] および田中ら[5][21] によってなされている。

高分子の絶縁破壊の一般的な考え方は結晶についての von Hippel の理論[22][23] を Fröhlich[24] が無定形物質に利用出来るようにした理論が基本である。Fröhlich によると温度によって，2つの領域すなわち低温領域と高温領域に分けられる。

(イ) 低温では電子なだれを始動するに必要な自由電子がほとんどないので破壊を起すには非常に高い電界が必要である。双極子や格子欠陥があると電子の平均自由行程が減少するので，さらに破

壊電界が上昇する。

(ロ) ある温度以上では破壊電界は温度の上昇に従って減少する。伝導電子とトラップに捕えられた電子が温度の上昇と共に増大するからである。すなわち自由電子と捕獲電子の相互作用が次第に大きくなって，ある温度以上になると電子ー格子相互作用に代って主要な破壊機構となる。結晶構造中の欠陥の数が増大すると，トラップ準位の電子の数が増大して破壊電界が減少する。これが高温領域である。

4.3 絶縁破壊機構

4.3.1 破壊の種類[16][25][26]

固体，特に単結晶ではその中の電子運動は量子力学に基づいたエネルギー帯理論で取扱われ，絶縁破壊の理論もある程度確立されているが，高分子材料のような多結晶又は非晶質固体では実験的にはともかく，理論的に未解決の点が多い。高分子材料では固体単結晶における原子の規則的配列からのわずかのずれ（格子欠陥，不純物）というモデルとは種類を異にし，液体と単結晶の間にあるという事実から一層実験データの解析を困難にしている。

これまで，提案されている固体の絶縁破壊機構は，次に簡単に述べるような分類が出来る。

(イ) 真の破壊

低い温度で起ると考えられており，破壊値は試料の大きさや形，あるいは電極材料や構造さらに印加電圧の形（交流，直流，インパルスなど）に依存しないで，ある温度における絶縁物の性質のみによって決まるものである。その場合，電子が電界から供給されるエネルギーと電子が格子に与えるエネルギーのエネルギー・バランスが崩れたところの電界が破壊値と称されるのである。この場合に，理論的に重要なのは，電子が格子にエネルギーを与える機構である。この機構の仮定の相違によって種々の理論が展開されている。又，電子の持つエネルギーの臨界値の仮定の相違によっても結果が異なる。

(ロ) 電子なだれ破壊

真の破壊とのみかけ上の相違は破壊電界に厚さの効果，統計遅れおよび騒々しい前駆電流がみられることである。これは，伝導電子が電界から得たエネルギーを価電子帯の電子あるいはトラップに捕えられている電子に与えることによって伝導帯の電子の数を増大する過程である。この場合に起る破壊の条件として，破壊に必要な電子増倍の程度を仮定する必要がある。

(ハ) 電界放出，ツェナー放出，ショットキー放出による破壊

$10^6 \sim 10^7$ V/cm 程度の高電界が陰極表面に加わると，陰極から電界放出で多数の電子が誘電体中に注入され，その熱エネルギーで絶縁破壊が起るのが電界放出破壊である。又，禁止帯幅のあまり大きくない固体に，$10^6 \sim 10^7$ V/cm の高電界を加えると，固体内部のトンネル効果で価電子帯の電子が伝導帯へにじみ出て，伝導電子となり残された正孔と共に電気伝導に寄

与し電界と共にその量が急増するので破壊が起る。バンド巾の大きい高分子材料ではこの効果が起る前に他の効果で破壊が起ると考えられる。さらに，2章及び3章で述べたような，ショットキー効果やプール・フレンケル効果によって電流の急増が起って，破壊に至ることも考えられる。

(ニ) 電子熱破壊とイオン熱破壊

これにはいわゆる熱破壊とインパルス熱破壊の2種類があって，高温で起ることが共通点である。前者は，試料の大きさと形及び電極と周囲媒質の熱的性質に依存し，破壊までの時間は少くともミリ秒である。ACでの破壊値はDCのそれよりも小さく，周波数を上げるに従って小さくなる。後者は試料の大きさや形にあまり依存せず，電圧印加時間に依存する。印加時間が短かければ短いほど大きな電界が必要である。その時間はマイクロ秒以下と考えられている。イオン熱破壊では格子系の温度が，電子熱破壊では電子系の温度が上昇することによって絶縁破壊が起る。

(ホ) スパーク破壊

この破壊の機構を他の機構と並べるのは多少奇異であるが，実際上は重要なもので実験においては出来るだけこれを起さないように電極の工夫が必要である。固体表面と金属電極の間の弱点を通るスパークから破壊が起る。このスパークは糸状に延びた電極と考えられる。その先端の集中電界によって，放電路が進展して破壊する過程である。

(ヘ) 電気機械破壊

特にプラスチック・フローの起る高分子材料でみられを現象でマックスウェルの応力が試料をおしつぶす過程であり，機械的な破壊である。マックスウェル応力で試料が薄くなると，電界強度が増加しそれが再びマックスウェル応力を増大するという正のフードバック機構による。

(ト) コロナ劣化と電気化学劣化

これは材料が長時間のうちにもとの性質を失って，破壊値が下ることを示しているもので厳密には破壊の機構とは呼べない。

以上のような種々の理論的モデルが真に理論的に完全である訳ではない。例えば，真の破壊を例にとると，電子の供給源にはカソードも可能だし，これはさらに電界分布を歪ますことになる。又，エネルギー・バランスが即絶縁破壊であることも理論的には明確でないし，実際の実験では破壊路は試料全体ではなく狭いトラックである。他の理論での電流が増大することが即破壊であることの明快な説明はない。

4.3.2 絶縁破壊理論結果[16]

真の絶縁破壊あるいは電子なだれを解析する基本は電子が電界から得るエネルギーAと電子が格子あるいは格子不完全性に衝突することによって失うエネルギーBとのバランスである。すなわち次式で表わされる。

$$A(F,\ T_0,\ T) = B(T_0,\ T)$$

ただし，F：電界強度，T_0：格子温度，T：電子の温度

真の絶縁破壊では電子の温度がある値になった時のFの値F_cを絶縁破壊値と定義する。電子の運動量分布函数を考察して無極性結晶について Stratton が F_c を導いた。このとき電子と格子の相互作用の強さは有極性結晶の場合（von Hippel－Callen）のように求まらないで，実験値から求まる電子の易動度μに置換する。無極性結晶の場合は次の式で与えられる。

$$F_c \simeq \begin{cases} 0.30\dfrac{\hbar N^{1/3}}{m\mu(\Theta)}\left(\dfrac{T_0}{\Theta}\right)^{1/2} & (T_0 \gg \Theta \text{ のとき}) \\[2ex] 0.14\dfrac{\hbar N^{1/3}}{m\mu(\Theta)} & (T_0 \ll \Theta \text{ のとき}) \end{cases}$$

ただし，$2\pi\hbar = h$：プランク定数，N：単位体積中の原子の数，m：電子の質量，μ：電子の易動度，Θ：デバイ温度（付録参照）

Fröhlich は無定形絶縁物の絶縁破壊値を電子熱破壊として求めた。すなわちかなり多くの結晶欠陥のために伝導帯の下に互いに離れた電子エネルギー準位（トラップ）が存在するモデルについて考えた。この場合，浅いトラップと深いトラップの2種類を考える。そこで

$$kT_0 \ll \Delta V \ll W$$

すなわち

$$n \ll n_s \ll n_D$$

（T_0：温度，k：ボルツマン定数，ΔV：浅いトラップのエネルギー深さ，W：深いトラップのエネルギー深さ，n：伝導帯の電子数，n_s：浅いトラップに存在する電子数，n_D：深いトラップに存在する電子数）を仮定して計算した結果

$$F_c \propto exp(\Delta V / 2kT_0)$$

なることを導いた。

電子なだれ破壊では 40 回電離を行なうと，絶縁破壊が起るという考えがあるが，これに従うと，破壊値は下式で与えられる。[27] これは 40 世代理論という。

$$F_c = \frac{H}{ln(d/40\lambda)}$$

ただし，d：試料厚，λ：電子の平均自由行程，H：電界の次元をもった常数

電気機械破壊はマックスウェル応力と試料の機械強度で決るので

$$F_c = \frac{2\times10^{-3}}{\sqrt{\varepsilon^*}}\sqrt{Y} \quad MV/\mathrm{cm}$$

となる。ε^*：物質の比誘電率，Y：ヤング率（Newton/m²）

4.4　実験方法

本実験では直径 14mmφの球と平板（双方とも黄銅）の間に 10 ミクロンから 120 ミクロンまでの絶縁薄葉をはさんで絶縁破壊の実験を行なった。－200℃ は液体窒素に直接浸せきし，－70℃～－20℃ではアルコールとドライアイスの混合物の中にキシレンあるいはノルマル・ヘキサンを入れたビーカを入れてそのビーカー中で，常温以上ではシリコン油中で実験を行なった。電圧は直流および方形波パルスを用いて行なった。パルス発生のブロック図を図 2.100 に示す。 パルス発生繰返しは 0.9 サイクル／秒とした。

試料は前もって高エネルギー電子線を図 2.101 に示す照射用セルを用いて真空中（真空度は約 10^{-2} mmHg）で 10Mrad と 100Mrad を照射したものと，照射を行なわないものを用いた。

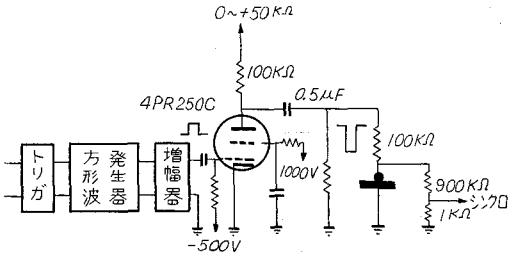


図2.100　50KV方形波パルス発生器回路

絶縁破壊の実験で気中や油中放電発生防止のため，凹形試料を用いられることがあるが，厚さをそろえること及び厚さの測定が困難なこと，さらに作業中機械的きずを生じやすいことなどからデータにばらつきが多い。薄葉試料ではフィルムに金属の蒸着膜をほどこす方法があり，これによってある程度気中あるいは油中放電を少なくすることが出来るが，電極面積が大きくなるため弱点の影響によってデータのばらつきが生じ，さらにみかけの破壊値を引き下げることになる。ここではフィルム面に処理を行なわずに，球対平板電極で実験を行なった。

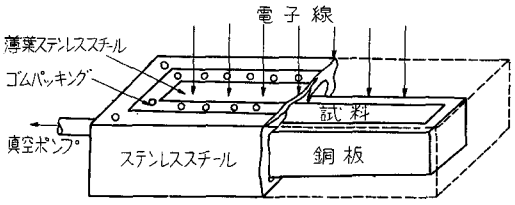


図2.101　高エネルギー電子線照射用セル

破壊値は，すべて， 10回実験値の相加平均を選んだ。

4.5　実験結果

図 2.102 にポリエチレンについての著者と他の実験者のデータの比較を示す。一点鎖線(e)(f)(g)は破壊前に放電が起らないように，特に留意した場合の交流による絶縁破壊値である。破線(b)(c)(d)はフィルムを絶縁液体の中に入れ球対平板電極で破壊を起さしめたもので，著者の方法もこれによる。かなり複雑な様子を示しているが，一般的傾向としては高温側で破壊値が下ることである。古いデータで

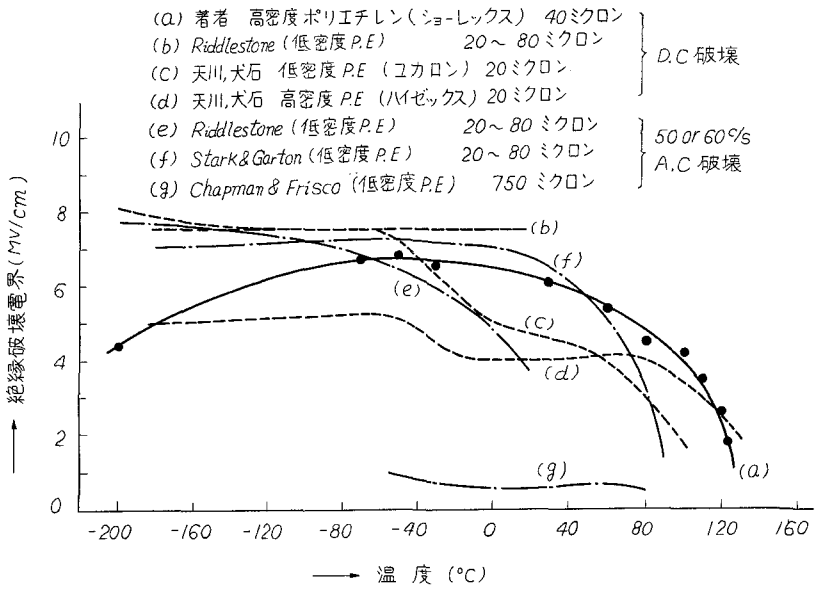


図2.102 未照射ポリエチレン絶縁破壊の温度特性

はポリエチレンの結晶化度が悪いため低い温度から破壊値が下り始める。低温側では著者のデータよりも大きな値を示す傾向にある。これらの2つの現象は，のちに結晶化度の影響として明確に立証する。

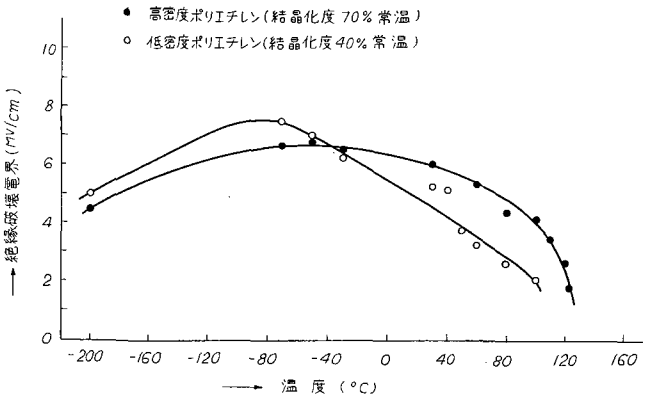


図2.103 ポリエチレン絶縁破壊の結晶化度効果

－200 ℃付近で著者のデータのみが－80 ℃ 付近の値よりも下っている。他のデータにみられない奇妙な現象であるが後に考察を加える。(g)の曲線のみがとび離れて低い値を示しているが750 ミクロン厚のデータである。Chapman[15] はこの温度領域での内部加熱を主張して，周波数との関連も検討した。

4.5.1 結晶化度の絶縁破壊に及ぼす影響

図2.103 に結晶化度を変えた場合の絶縁破壊値の温度特性を示す。低温側では結晶化度の小の方が破壊値が高く，－20℃付近から相対的に低くなる。周囲媒質にキシレンを使うと，絶縁破壊値は温度が比較的低くても低下していく様子が図2.104 にみられる。結晶化度の小さい方がその効果が

著しい。これは非晶質部の軟化の反映と考えることが出来そうである。

絶縁破壊に対する空間電荷効果を調べるために，方形波パルス電圧を印加した場合の絶縁破壊の実験を行なったが，図2.105から分るように，低温側では直流印加の場合と類似の現象がある程度みられるようである。一方，高温側では全く異なり，高密度ポリエチレンでは，100℃付近まで一定で，それ以上の温度で緩慢に減少する。低密度ポリエチレンでは80℃まで一定で100℃で減少する。低密度ポリエチレンでは，100℃以上で溶解するためデータがとれなかった。高密度ポリエチレンでは123℃以上で実験困難となった。パルス絶縁破壊における周囲媒質の効果を図2.106に示す。低温側では，キシレンに浸せきした場合のほうが n－ヘキサンの場合より絶縁破壊値が大きく出ている。0℃におけるシリコーン油中での破壊値を別に示してあるが，n－ヘキサンの値とほぼ一致している。

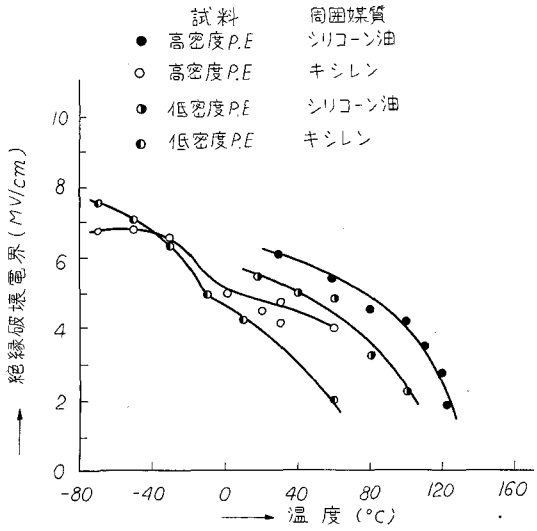


図2.104　絶縁破壊の周囲媒質効果

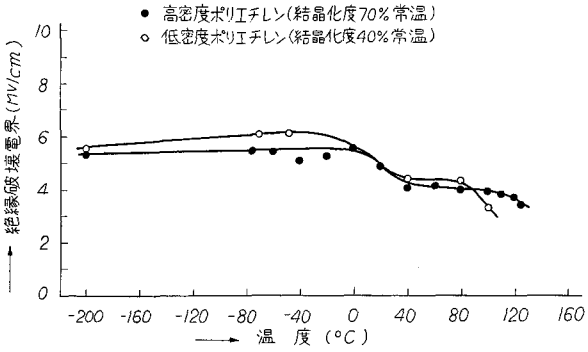


図2.105　パルス絶縁破壊に対する結晶化度の効果

4.5.2　電子線照射効果

高エネルギー電子線を照射したときの直流破壊値への効果を図2.107に示す。顕著な結果は低温では電子線照射量が10Mrad，100Mradと増大すると共に直流絶縁破壊値が増大し，0℃～110℃までは照射量にほぼ関係なく，同様の値を示している。さらに高温になり，融点付近になると割合からいうとかなり大きな電子線照射効果を示している。然しながらStarkとGartonのデータのような大きな変化は示していない。これから非晶部の照射効果と機械的性質に関連して興味ある結論が得られる。

パルス破壊値に対する電子線照射の効果は図2.108にみられるようにほとんどない。80℃以上

の高温領域では100Mrad と非照射，10Mrad の間に差異がみられる。これは直流電圧による絶縁破壊と対応していると考えられる。

4.5.3　絶縁破壊値の試料厚さ効果

絶縁破壊の機構を調べる1つの手段として，試料の厚さを変えて破壊電圧を測定した。常温における直流破壊電界の試料厚の効果を図2.109に示す。低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンとの比較では図2.103からも分るように破壊の絶対値は前者の方が小さいけれども，厚さに対する依存性は同様の傾向を示し，その依存度は低密度ポリエチレンの方が大きいようである。注目すべき現象は厚さが大きくなるに従って，破壊電界が大きくなることである。これは交流の破壊ではみられない現象である。図2.110に種々の温度における直流破壊電界の厚さ効果を示す。−200℃におけるデータを除いては，低温では，厚さ効果が非常に大きく，温度が上昇すると共に効果がうすれて来る。80℃で厚さ効果がほぼなくなっている。低温になると厚さ効果が大きくなるのは図2.107の山と対応している。−200℃では試料厚が増加すると破壊電界が減少する。図2.111に破壊電界と試料厚さの関係を示す。どの温度においても，

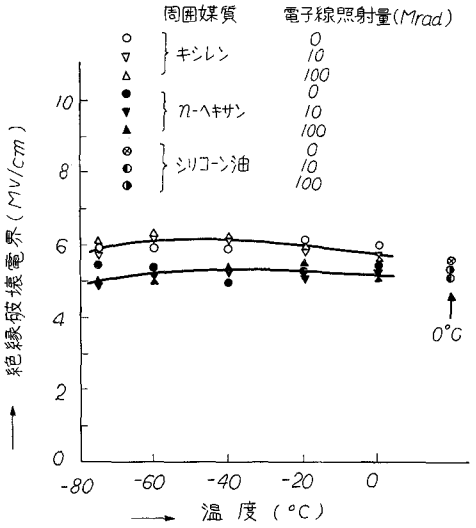


図2.106　パルス絶縁破壊に対する周囲媒質の効果

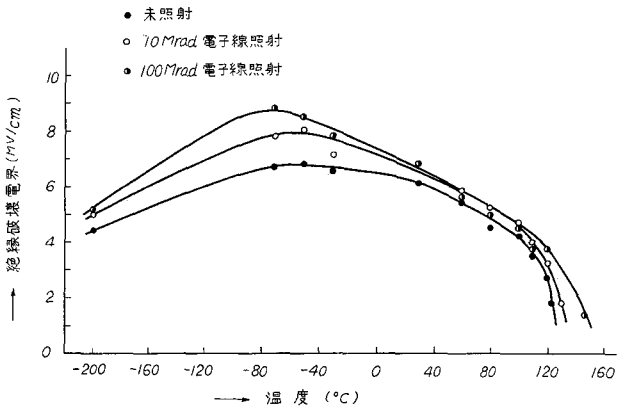


図2.107　ポリエチレン絶縁破壊の電子線照射効果

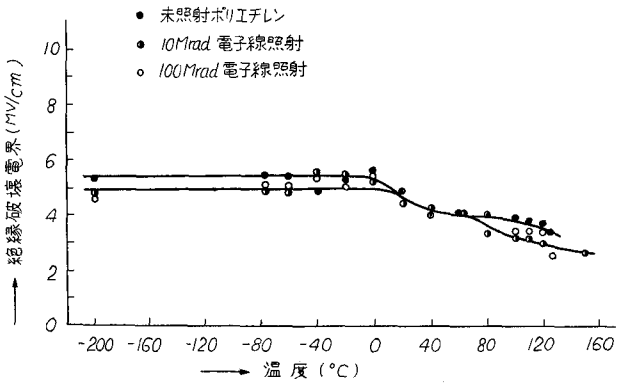


図2.108　パルス絶縁破壊の温度特性

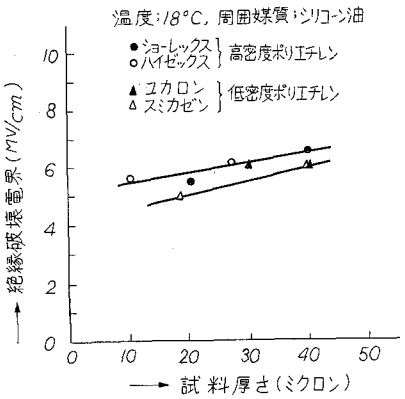


図2.109　直流破壊電界の試料厚の効果

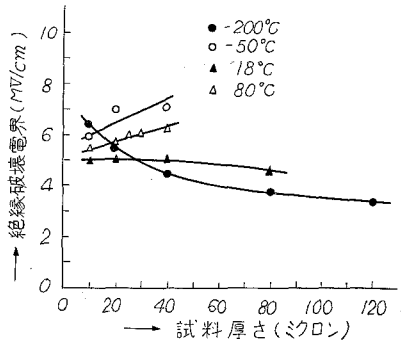


図2.110　直流破壊値の試料厚の効果

厚さに対しては同様の傾向すなわち，厚さの増加と共に破壊電界が減少することを示している。これは直流破壊電界の−200℃における現象と酷似している。

4.5.4　ポリカーボネートの絶縁破壊

図2.112，図2.113にマクロホール及びパンライトの直流破壊値の温度依存性をす。試料全体にいえることは，−50℃以上では，温度が上昇するに従って，破壊値が下っていることである。

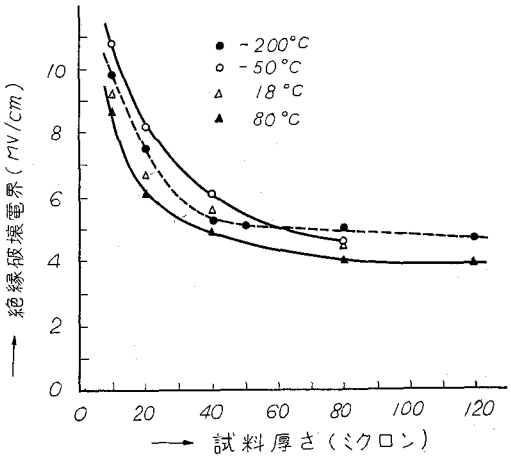


図2.111　パルス破壊値の試料厚の効果

図2.112は結晶化度の大きいマクロホールKGとその約8分の1の結晶化度のマクロホールGとの比較を示している。非照射では，70℃以下で，マクロホールGの方が破壊値が大きく，それ以上の温度では小さくなっている。照射後は破壊の絶対値は測定温度全般に亘って一様に下っているが，結晶化度に対する効果に関しては，相対的な関係が保たれている。結晶化度効果および電子線照射効果に関しては，第2章で調べたJ−F特性の高電界における電流密度の大小関係が，直流絶縁破壊値の大小関係とよく対応している。すなわち，高電界で電流密度の大きい時は破壊値が小さい。図2.113は延伸パンライトの絶縁破壊の電子線照射の効果を表わしている。破壊値は測定温度全般に亘って，照射により低下している。

図2.114，図2.115に2μsec　巾の方形波パレス破壊の温度特性を示す。温度にほとんど依存し

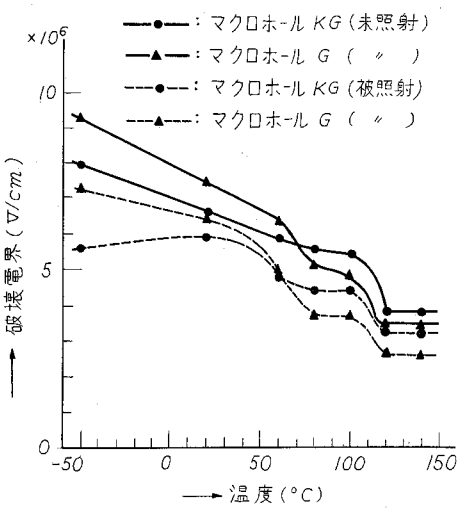


図2.112　ポリカーボネート試料の破壊電界（直流）の温度依存性

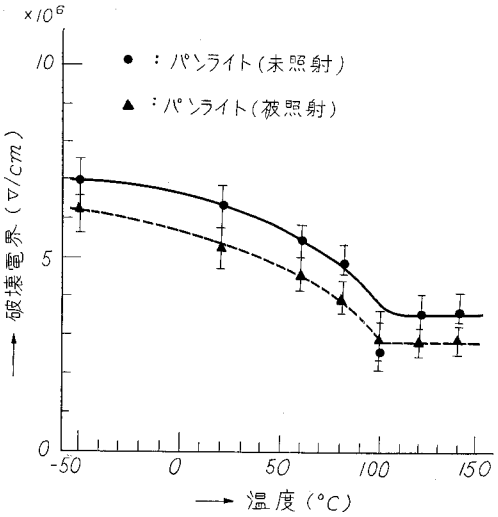


図2.113　ポリカーボネート試料の破壊電界（直流）の温度位存性

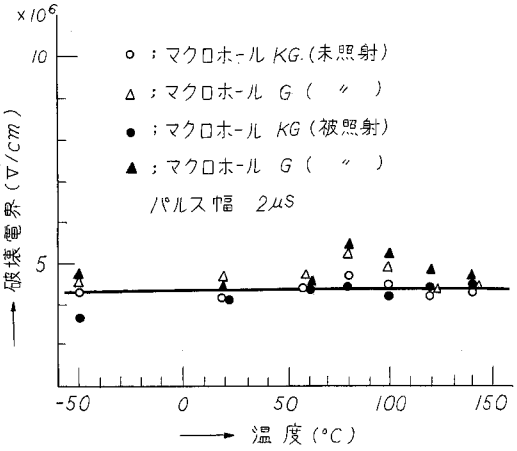


図2.114　ポリカーボネート試料の破壊電界（パルス）の温度依存性

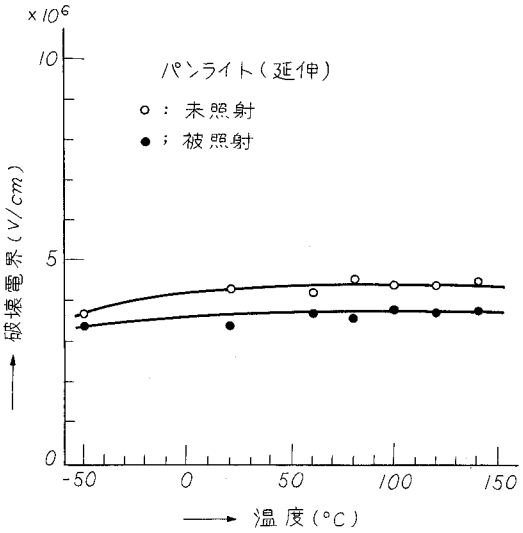


図2.115　ポリカーボネート試料の破壊電界（パルス）の温度依存性

ないようである。マクロホールでは結晶化度の大小や照射の影響を受けずに一定のようである。パンライトでは照射試料のほうが平均としてわずかに小さくなっている。これは厚さ効果によるものかも知れない。直流破壊と比べると，マクロホールもパンライトも低温側で直流破壊値のほうが大きく，高温では直流破壊値が小さくなる。

同様の実験をユーピロンについて行なった。その結果を図2.116に示す。パルス巾は200μsecである。測定温度幅を広げた。直流絶縁破壊値は－80℃以上では，温度の上昇と共に減少し100～

140℃でほぼ一定になるところはマクロホール，パンライトの場合と同様である。160℃以上になると，ポリエチレンの100℃近傍と同様に，急激に破壊値が下がる。融点近くなるからである。－200℃では－80℃に比べ破壊値が約1／2となり，パルス破壊値に一致している。パルス破壊値ではやはり温度に対して平担な特性を示している。

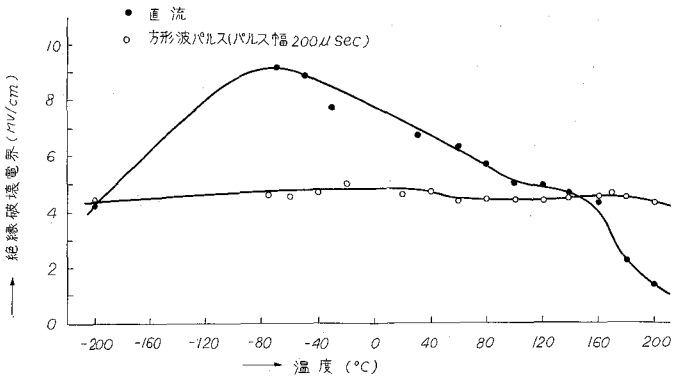


図2.116　ポリカーボネートの絶縁破壊の温度特性

4.6　検　討

物質の構造及びその変化と絶縁破壊の関係を明白にするための一連の実験を行なった。実験事実から適当な温度範囲に分けて，絶縁破壊を論ずることが出来る。高密度ポリエチレンに関しては，－200℃付近，－70℃～110℃及び110℃以上の3つの温度領域，ポリカーボネートについては－200℃付近，－70～160℃及び160℃以上の3つの温度領域にそれぞれ分けることが出来る。低温度ポリエチレンでは第2の領域の上限が低温側にずれる。融点は高密度ポリエチレンでは123℃付近，ポリカーボネートでは210℃付近である。高分子の分子主鎖が凍結から解放されてマクロ・ブラウン運動を始める温度すなわち二次転移温度（ガラス転移点）は種々の物性にかなり意味のある温度であるが，この温度は融点との間に絶対温度で2：3の比が成立していることが分っているので[28]，高密度ポリエチレンで－10℃，ポリカーボネートで50℃である。

4.6.1　高分子の融点付近の絶縁破壊

ポリエチレン及びポリカーボネートの融点付近の絶縁破壊は電気機械破壊と考えられるが，従来いわれているようなガラス転移温度付近では他の破壊機構であろう。直流絶縁破壊に関しては－60℃付近から温度が上昇するに従って，破壊電界が除々に減少し，ポリエチレン，ポリカーボネートとも融点付近で急激な減少がみられる。ところが一方，パルス絶縁破壊では融点付近で破壊値の急激な減少はない。ここで注目すべきことはポリエチレン，ポリカーボネートの両方とも融点付近で急激な直流破壊値の下りを示すということ及び，電圧印加時間を小さくして方形波パルスで破壊を行なうと，この下りがみられないことである。さらに，電子線を照射するとこの領域での破壊値を上昇させることが出来る。放射線架橋を行なわせ，3次元構造にすると融点が上昇することが分っている。これらの事実は機械的な性質と関連していると考えられる。すなわち，純粋に電気的な破壊が起る電圧以下で機械力によって試料をおしつぶす。図2.117にCharlesby[29]のポリエチレ

ンのヤング率測定値を電気機械破壊の理論に従って計算した曲線と絶縁破壊の実験値との比較を示す。実験に使用したポリエチレンのヤング率ではないので正確な比較は困難であるが，定性的な比較は可能である。Stark と Garton[7] はヤング率からの計算値と実験値がよく合致すると主張しているが，あまり合わない。(a)と(b)の融点付近での傾向は酷似しており，(a)の方が低温側から下っているのは Charlesby のポリエチレンが低密度であることから納得出来る。然し著者や Garton の低密度のデータとも合わない。実際に絶縁破壊に用いたものと同一の試料について，ヤング率を測定して，電気機械破壊の臨界値と比較する必要がある。然し低密度（0.92）のポリエチレンの融点は105℃付近，高密度（0.95）のポリエチレンの融点は123℃付近であり，他の物性（機械的損失率，誘電損失）もそれぞれの温度に対応していること，さらに高密度ポリエチレンでは120℃以上のところで絶縁破壊に電子線照射効果があらわれていることなどから考えて，融点付近の限られた温度領域では，電気機械破壊の考えがあてはまる可能性がある。高密度ポリエチレンでは−60℃低密度ポリエチレンでは−80℃以上で，他の理由を求めなければならない。ヤング率は測定されていないが，ポリカーボネートについても同様のことが言えそうである。図2.107と図2.116を比較すると両者は定性的には同一傾向にあることが分る。ポリカーボネートは110℃付近での破壊値の減少を示さず，160℃付近から大きな減少効果がみられる。すなわち，この破壊値の下りの温度は材料に特有の融点の近傍である。

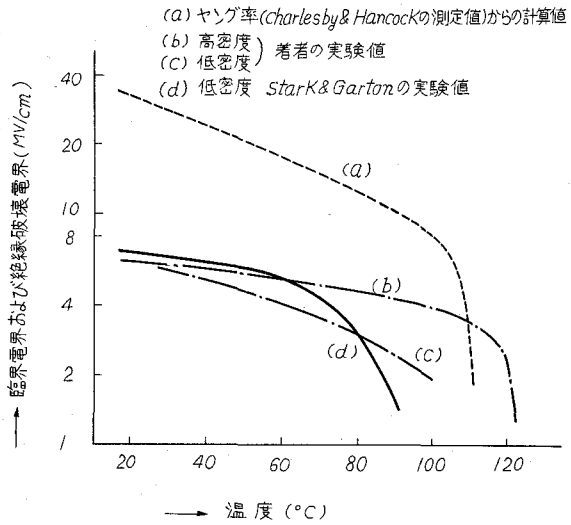


図2.117 ヤング率からの臨界電界と絶縁破壊値の比較

放射線照射効果に関しては Stark と Garton の結果ほど大きな効果は観測されなかった。その理由は照射線量と結晶化度に密接に関係している。架橋の程度は同一照射線量では，結晶化度の小さい方が大である[29] からである。大きな結晶化度のポリエチレンは小さな結晶化度のものに比較して，融点付近の破壊値の照射による改善の度合は小さい。

4.6.2 −70℃～軟化温度での絶縁破壊

この温度領域では交流電圧，直流電圧印加時の絶縁破壊電界は温度の上昇と共に徐々に下る。この預域の破壊機構は多くの研究者の争点となっている。図2.102の(g)曲線を得た Chapman と Frisco[15] は周波数と温度を変えて行なった実験結果から内部加熱説を唱えているが，絶縁破壊電界の絶対値が気中あるいは油中放電が起っている時の値にほぼ等しいことが実験結果の欠点であろ

う。さらに，薄葉の直流電圧破壊の場合の状況ではないと考えられる。

ポリエチレンでは −40℃以上，ポリカーボネートでは 70℃ 以上で，結晶化度の大小により破壊値の大小関係が入れ替る。すなわち，高温例で結晶化度の大きい方が破壊値が大きくなる。この温度領域の低温側では後に考察するように負性空間電荷の影響がみられるために，結晶化度の小さい方が高い破壊値を示すと考えられるが，この温度領域の高温側でみられるように，電子線照射で破壊値に有意差がないこと，結晶化度によって大きく変ること及び，第2章，第3章で分ったように，浅いトラップと深いドナーが存在しているらしいことから，Fröhlich の電子熱破壊が起る可能性が推測される。その説とデータを比べるために，温度の逆数と絶縁破壊電界の対数を図 2.118 に示に示した。図において破線で示したところはヤング率の減少による電気機械破壊によるものである。ここでの考察は実線のところのみである。この温度領域では，ポリエチレンでは平担部と温度と共に減少する部分に分けられる。ポリカーボネートでは低温から徐々に下る部分と，それ以上の程度で下る部分とに分けられる。ポリエチレンで特徴的なのは電子線照射をすると，この温度範囲での低温領域の破壊値が大きくなって，100Mrad の電子線照射ではポリカーボネートと同様な値及び温度特性を示す。これは図 2.107 において明らかである。すなわち，低温側で平担からすこし傾斜をもつようになる。曲線のスロープのみかけの活性化エネルギーを求めると，ポリエチレン 0.11 eV，ポリカーボネート 0.053 eV である。この付近では，Fröhlich の電子熱破壊が起っているとして，浅いトラップのエネルギー深さを求めると，ポリエチレン 0.22 eV，ポリカーボネート 0.11 eV となる。Fowler[30] はポリエチレンについて，エックス線誘起電流の活性化エネルギーが 0.2 eV であることを実験的に求めており，浅いトラップのエネルギー深さだとしている。暗電流の活性化エネルギーはポリエチレンよりもポリカーボネートの方が小さいので，その相対的関係は満足している。図 2.118 から分るようにポリエチレン及びポリカーボネートについてはガラス転移温度以上でこのような現象がみられるが，それと浅いトラップとの相関々係は不明である。その温度以上で，浅いトラップに関連した Fröhlich の電子熱破壊が起るとすれば，電子の温度は格子の温度よりも高く，

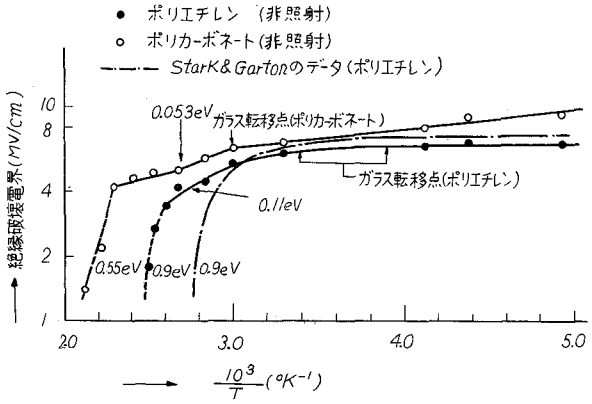


図2.118 温度の逆数と破壊電圧の関係

$$\frac{1}{kT_o}-\frac{1}{kT}\simeq\frac{1}{\triangle V}$$

なる式に従う。例えば，格子温度（試料温度）が 50 ℃ で電子系の温度はポリエチレンで 97 ℃，ポリカーボネートで 160 ℃である。ポリカーボネートは2重結合を含んでいるので有極基からの寄与があると考えられるが，ここでは問題として取扱わない。

パルス電圧による破壊においても，ポリエチレン，ポリカーボネートともガラス転移温度以上で減少の傾向がみられる。このことは直流の場合と一致するが，その減少の程度は，特にポリカーボネートにおいて小さい。パルス破壊電界の温度に対する平坦特性は破壊時の油中コロナ発生によるとの疑問を完全には払拭出来ない。ポリエチレンに関しては，この温度領域では，電子線照射効果がほとんどない。これは，電子線によって浅いトラップの導入が起らないからであろう。

ガラス転移温度以下のところでは照射効果及び試料厚の効果から判断すると，空間電荷の効果がみられる。低温では電極からの注入電子がトラップに捕えられて空間電荷を形成しやすいことは，第2章からも，明らかである。照射の効果は構造的には架橋により三次元構造となり，機械的強度を増すと共に，結晶化度が低下することである。図2.107 における －80 ℃付近の山を理解するためには，深いトラップの導入が必要である。それは結晶化度低下と関連しており，空間電荷層を形成する役目をする。そのため，この温度領域の低温側で直流破壊値が上昇すると考えられる。パルス電圧印加では空間電荷形成時間より短かい時間で破壊を起すので，深いトラップの影響が現われないために照射効果がない。

空間電荷の効果は空間電荷層を流れる電流によって特徴づけられ，次式によって与えられる。[31]

$$J=\frac{\varepsilon\varepsilon_o\mu V^2}{d^3}\Theta=\frac{\varepsilon\varepsilon_o\mu F^2}{d}\Theta$$

但し J：電流密度，ε_o：真空の誘電率，ε：物質の比誘電率，μ：電子の易動度，V：印加電圧，F：平均電界，d：試料厚，Θ：伝導電子とトラップに存在する電子の濃度比，従って例えば，電流がある一定値で破壊を起すとすれば厚さの薄い方が厚い方よりも絶縁破壊値が小さい。換言すれば，試料厚が大きいほど電極からの電子の注入の程度が小さくなる。さらにトラップが多ければ Θ が小さくなるためやはり空間電荷の程度が大となる。破壊寸前の電流の増大機構は空間電荷制限電流ではないが，第2章において，それが高電界電流に大きく影響することを明らかにした。

4.6.3　－200 ℃ での絶縁破壊

この温度における著者の実験値は他の実験者のデータと傾向が異っている。従って，データの信頼性を増すために，数度の実験を行なっている。そこで，試料厚さを変えて絶縁破壊値を求めたのが図 2.119，図 2.120 である。低温では電子なだれ機構による破壊が起るという理論的根拠，著者のデータではこの温度以上で破壊値が上昇していることから電子なだれを想定して，試料厚の対数と破壊電界の逆数の関係をプロットしたのが図 2.119 である。この温度では結晶化度の効果はみら

れず，結晶内の絶縁破壊を示唆している。この場合，直流とパルスの絶対値の相違は明確ではないが，やはり空間電荷による電子注入の抑制効果があるのかも知れない。

40 世代理論に従って解析する。走行電子と価電子帯の電子の相互作用時間は

$$t=\frac{(2mI)^{1/2}}{eF}$$

で与えられるので，$m=9.11\times10^{-31}$kg，$I=7\,eV$（禁止帯のエネルギー巾），$F=5\times10^{8}$ V/cm を用いると，$t=2\times10^{-12}$秒が得られる。パルス巾効果がないのが納得出来る。走行電子の平均自由行程は図 2.119 の破壊電界が無限大になる時の厚さから決定される。直流とパルスはほぼ一致し，

$$40\lambda=1.1\times10^{4}\,\text{Å}$$

から，$\lambda=275$Å が得られる。

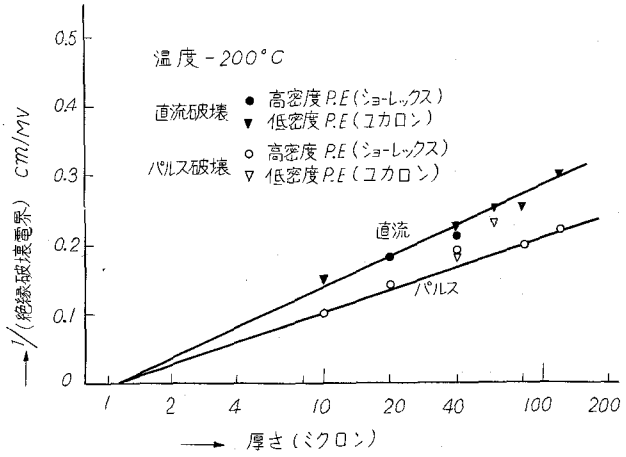


図2.119　試料厚と絶縁破壊電界の関係

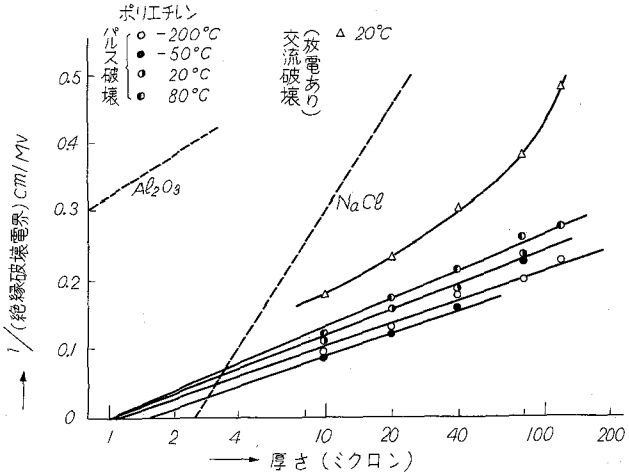


図2.120　パルス破壊強度の試料厚さ効果

換言すれば，衝突と衝突の間（正確には電離から電離の間）はほぼ300Å で，絶縁破壊を起すには，厚さ1.1 ミクロンあればよいことになる。高密度ポリエチレンでは平均分子量が 80,000 であるから，主鎖における C の数は 14（CH_2 の分子量）で割って，5,700 となる。C－C間の距離は 2.53Å であるから，平均主鎖の長さは，14,800Å すなわち約 1.5 ミクロンとなる。従って，結晶中で絶縁破壊を起し得る。平均自由行程が分ると

$$\mu=\frac{e\lambda}{\sqrt{2mI}}$$

から，電子の易動度は 3 cm²/V·sec となる。この易動度はポリエチレンの結晶中での温度 80 °Kに

おける電子の易動度である。Mc Cubbin[36]は理論的にポリエチレン中の正孔の主鎖に沿う場合の有効質量を真空中の自由電子の1／10として，正孔の易動度を 50cm²／V・sec を得ている。この実験結果はそれにほぼ近い値を示している。理論的にはこの結果はポリエチレンのエネルギー帯理論の分子内での適用を支持するものである。

以上のように－200℃では，直流とパルス破壊に試料厚依存性がみられ，電子なだれ機構による絶縁破壊が起っているらしい。然しながら，パルス破壊では大ざっぱにいうと，温度依存性がほとんどない上に，図2.120に示すように，厚さに対する依存性が酷似している。従ってコロナ放電に起因する絶縁破壊を否定し去ることは出来ない。図2.120に放電が起っているときの交流絶縁破壊値の試料厚依存性をも示しているが，この図では直線上にのらず，両対数グラフにプロットすると直線となり，この様な場合に用いられる式

$$V_B = A d^n \quad (0.3 < n < 1)$$

に合致し，$n = 0.68$ が得られる。

さらに，放電が完全に起っていないと称されている NaCℓ 及び $A\ell_2O_3$ の実験データ[27]の一部を図2.120に破線で示す。NaCℓ は単結晶，$A\ell_2O_3$ は多結晶である。ポリエチレンの実験結果は NaCℓ の結果と，電子の平均自由行程という点で似ている。これらは偶然の一致とは考えられず，たとえば放電が起ったとしても，それを契機に電子なだれ現象を起すかも知れない。これは不平等電界のトリーイングに関連して興味深い問題である。

4.6.4　エネルギー・ダイヤグラム

電気伝導，絶縁破壊から浅いトラップ，深いトラップ及び深いドナーが存在することが予想された。電子線照射ポリエチレンでのエネルギー・ダイヤグラムを図2.121に提案する。暗電流や光電流のみかけの活性化エネルギーは，これらのエネルギー準位と濃度，及び温度によって決まるフェルミ準位の位置によって決定される。0.2 eV のトラップは Fröhlich の電子熱破壊を仮定して求められたものである。この付近の準位は Partridge[36]（0.2 eV，熱螢光）や Meyer[37]（0.26 eV，放射線誘起電流）によって観測されており，Partridge は無定形領域にあると報告している。0.5 eV の深いトラップは，暗電流の常温付近での活性化エネルギーから，推定した。この付近の準位は Partridge[36]（0.5 eV）Fowler[38]（0.42 eV，放射線誘起電流）によって報告されており，Partridgeは小結晶の表面に関連しているとのべている。

1.4 eV の深いドナー準位は，光電流のスペクトル特性（1.2 eV 近赤外光に

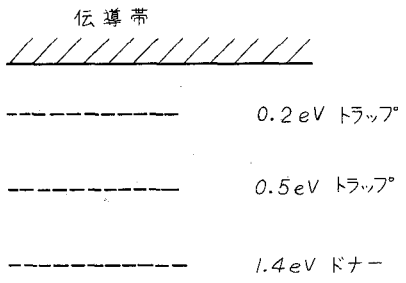


図2.121　照射ポリエチレンのエネルギー・ダイヤグラム

敏感）から求めたものである。放射線照射や結晶化度の効果で，それらの準位が変らなくても，その濃度が変化すればフェルミ準位が変化するので，電流に対する活性化エネルギーは大きく変化する。

4.7 結　言

ポリエチレン及びポリカーボネートについて絶縁破壊の実験を行なったが，第2章及び第3章の結論であるトラップと深いドナーの存在は絶縁破壊の実験データの解析を何らさまたげないばかりか，有用であることが分った。照射ポリエチレンについてのみ，浅いトラップ，深いトラップ及び深いドナーの3つのエネルギー位置を提案した。

絶縁破壊の機構は適当な温度領域に分けて論ずることが出来る。すなわち，−200℃ 付近，−70℃～軟化温度及び融点近傍の3領域である。

−200℃ 付近では電子なだれ機構が起っているらしく，直流及びパルス印加電圧に対し，試料厚効果，破壊電界が温度と共に増大する現象がみられる。40 世代理論で解析すると電子の平均自由行程が約 300 Å，易動度が 3 cm²/V・sec で，ポリエチレン分子内の現象とすれば妥当である。実験に当ってコロナ放電の発生には充分注意する必要がある。

−70℃～軟化温度では，低温側で空間電荷効果が有効であるらしく，ポリエチレンの直流破壊値は試料厚が増大すると増大し，結晶化度の影響がみられる。ポリカーボネートにおいても結晶化度の小さいものは低温側で破壊値が大きく，高温側で小さくなる。この温度領域では，Fröhlich の電子破壊が起っていると考えられる。浅い準位のエネルギー深さは，ポリエチレンで 0.22 eV，ポリカーボネートで 0.11 eV である。

融点付近では電気機械破壊が有力らしく，ポリエチレンの場合，電子線照射によって機械的強度を増加さすと，破壊値は改善される。ポリカーボネートの場合は電子線照射で主鎖切断するので，機械的強度が上らず，そのため破壊値の改善もなされないようである。低密度ポリエチレンでは，高密度ポリエチレンよりも架橋のG値が大きいこともあって，破壊値の改善が大きいようである。

ポリカーボネートでは電流特性から考えて浅いトラップが導入されているようである。ポリエチレンにおいても低密度の場合には，浅いトラップが多く，そのため高密度の場合よりもある温度領域で小さい。

第4章　文　　献

(1) 第 25 回絶縁劣化研究懇談会 25 － 10 （藤倉電線）

(2) 小島，松浦，　住友電気　第 88 号　P. 31

(3) 小島，松浦，　住友電気　第 89 号　P. 60

(4) W. O. Baker, J. Poly. Sci., PtC No. 4 (1963) 1633

(5) 田中，　電力中研技報　電力№66029 (1966)

(6) J. H. Mason, Progress in Dielectrics, 1 (1959) 3

(7) K. H. Stark & C. G. Garton, Nature, 176 (1955) 1225

(8) W. G. Oakes, Proc. IEE, 96 (1949) Part I, 37

(9) H. W. Moll & W. S. LeFevre, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 2172

(10) Y. Inuishi, J. Phys. Soc. Japan, 12 (1956) 1299

(11) 天川，犬石，森内，　電学誌，84 (1964) 129

(12) R. A. Fava, Proc. IEE, 112 (1965) 819

(13) J. Artbauer & J. Griac, Proc. IEE, 112 (1965) 817

(14) H. G. Riddlestone, Proc. IEE, 100 (1953) 159

(15) J. J. Chapman & L. J Frisco, Trans. AIEE, 74 (1955) 349

(16) J. J. O'Dwyer, "The Theory of Dielectric Breakdown of Solids" Oxford Press

(17) R. Cooper & D. T. Grossart, Proc. Phys. Soc., B69 (1956) 1351

(18) 辻，古橋ら，　住友電気　第 92 号 (1966) 65

(19) 省部，矢田，斉藤，　日本物理学会第 22 回年会講演予稿集 3，181

(20) W. G. Lawson, Brit. J. A. P., 16 (1965) 1805

(21) T. Tanaka & Y. Inuishi, Japan. J. A. P., 4 (1965) 942

(22) A. von Hippel, Z. Phys., 67 (1931) 707

(23) A. von Hippel, Z. Phys., 75 (1932) 145

(24) H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc., A188 (1947) 521

(25) S. Whitehead, "Dielectric Breakdown of Solids" Oxford Press, 1953

(26) 「電気絶縁材料便覧」　日刊工業新聞社　昭 40

(27) J. J. O'Dwyer, Scientific Paper 65-1F3-SSPHY-P4 (1965)

(28) 「高分子材料試験法」　高分子工学講座

(29) A. Charlesby, "Atomic Radiation and Polymers" Pergamon Press

(30) J. F. Fowler, Proc. Roy. Soc., A236 (1956) 464

(31) A. Rose, "Concepts in Photoconductivty and Allied Problems" No. 19 Interscience Tracts on Physics and Astronomy

(32) W. L. McCubbin & I. D. C. Gurney, J. Chem. Phys., 43 (1965) 983

(33) T. Tanaka & Y. Inuishi, Japan. J. A. P., 5 (1966) 974

(34) 田中，犬石，　第 15 回高分子討論会予稿集，Ⅱ A 16，P.105（1966）

(35) K. Yahagi, Memoirs of the School of Science & Engineering, Waseda Univ. No. 24 (1960) 1

(36) R. H. Partridge, J. Poly. Sci., 3 (1965) 2817

(37) R. A. Meyer, ONR Symposium Repts., ACR-2, Washington, 1954 p. 93

(38) F. J. Fowler, Proc. Roy. Soc., A236 (1956) 464

第2部

第5章　結　　論

第5章　結　　論

ポリエチレン及びポリカーボネートについて，電気伝導，光伝導及び絶縁破壊に関して行なった種々の実験と考察を第2章から第4章にわたって述べて来たが，得られた結果を総括すると次のようになる。

(1) 電流密度－電界強度特性（J－F特性）は，電界の範囲によって，3つの領域に分れる。その電界範囲は物質及び処理条件（電子線照射など）によって大きな相違を示す。3つの領域とは，電流密度がオームの法則に従う領域，生成空間電荷に制限され，電界のほぼ2乗に比例する領域及び電界に対して急峻に増大する領域である。場合によっては，空間電荷制限領域に入る直前の電界で，電流に跳躍現象がみられるが，原因は不明である。高電界における電流の急増現象には，その前段階である空間電荷効果による影響がみられる。ポリカーボネートの場合に，高電界における電流に対する結晶化度の効果を調べると，常温付近では結晶化度の高い方が電流値が大きく，高温（80℃以上）では結晶化度の低い方が電流値が大きい。これは絶縁破壊値の大小関係と合致している。

(2) ポリカーボネートに真空中で電子線を10Mrad 照射すると，オーム則領域での電流の活性化エネルギーは，高結晶化度の試料では減少し，低結晶化度では不変で，いずれも約0.3 eV となる。オーム則領域の導電率は照射によってほとんど変らない。高結晶化度の試料では，空間電荷効果がみられず，オーム則から直接急増領域に遷移するが，電子線照射によって，空間電荷効果が生ずる。低結晶化度の試料では，照射前にすでに空間電荷効果が存在するが，照射によってその電界範囲が拡がる。電流の急増領域では照射によって，電流の急増度が増大する。ポリカーボネートの場合，照射によって浅いトラップが導入されたと考えられる。

(3) ポリエチレンに真空中で電子線を照射すると，低電界における導電率が照射量と共に大きく増大すると同時にその活性化エネルギーも変化する。非照射ポリエチレンでは，5×10^4 V/cm の電界ですでにオーム則からずれているが，照射をするとオーム則に従う。換言すれば，電子線照射によってオーム則領域が高電界側にずれる。それと共に空間電荷領域も高電界側にずれる。ポリエチレンの場合，ポリカーボネートよりも急増領域に対する空間電荷の効果が大きい。ポリエチレンでは電子照射によって，ドナーとトラップが同時に導入されているらしい。

(4) 電流急増領域では導電率の対数が電界の平方根に比例しているので，Schottky 型の電子放出による電流の増大と考えられる。電流は bulk の性質に依存しているところから，Poole－Frenkel 効果による電流だと結論した。導電率の対数と電界の平方根の曲線において，高電界における勾配は通常の Poole－Frenkel 効果の理論値の 1/2 以下であるが，深いドナーと浅いトラップを考えた場合，理論値は実験値に近ずく。電流の急増する電界では Lampert のトラップ

充満条件が成立しているとすれば，そこから計算されるトラップ濃度が小さすぎることから，トラップが充たされる電界以下の電界で Poole−Frenkel 効果が起ると考えられている。

(5) ポリカーボネートの場合には，$\log \sigma - \sqrt{F}$ 特性でのスロープの値及びその温度特性がほぼ一致していると言えるけれども，ポリエチレンの場合には，実験値が理論値よりも小さく，温度特性が逆である。これは注入電子による空間電荷の影響を受けて値が小さくなっており，高温になるとその効果が緩和されるので，スロープが高温ほど大きくなると考えられる。高電界導電率の低電界への外挿値の活性化エネルギーが低電界導伝率の活性エネルギーよりも，一般に大きくなっているのは，電極からの注入電子が存在していることを示すもので，スロープが小さくなることの裏づけとなる。これは，高電界における分極現象と関係している。その効果によって誘電率が増大すると考えると，スロープが理論値より小さいことが納得出来る。参考までに，マイカについて行なったが低電界からこの型の電流増大が起っている。又，ポリカーボネートに方形波パルス電圧（パルス巾 200 μsec）を印加して，導電電流を測定したが，スロープに関しては，同様の結果が得られた。

(6) ポリエチレン及びポリカーボネートに可視から近赤外の光を照射すると，光電流が誘起されることが分った。これは bulk の効果で，ドナーやトラップの存在を予想させる現象である。光の吸収熱によって試料温度が上昇する結果としての電流増加ではないことが結論された。ポリカーボネートの光電流ポリエチレンに比べて非常に小さい。ポリエチレンでは，光電流の応答が過渡項と定常項に分けられ，電子線を照射すると定常項が非常に大きくなる。電子線を照射したポリエチレンでは，光電流は 1.2 eV のエネルギーをもつ光に敏感である。大きな定常光電流を示す照射ポリエチレンでは非照射の場合とは異なった過渡応答がみられ，特にクセノン光（6900 Å 以下の波長の光をカット）による励起の時は複雑な応答を示す。この場合，2つのハンプ電流が，ある決った時間に観測されるが原因は不明である。

(7) 光電流と光強度の関係において，非照射ポリエチレンでは，sublinear 及び linear を示すが，電子線照射をするとそれに supralinear の特性が加わる。この特性を理解するには，一種類のトラップのほかに，それより深い準位で，再結合寿命の小さい準位が電子線照射によって導入されることが必要である。すなわち，照射によって electronic doping がされたことになる。これは深いドナーの導入に関係していると考えられる。この準位は電界と光が同時に存在するときにある程度消滅する。

(8) 照射をした場合，光電流の時間的増大曲線には，2つの時定数が含まれており，時定数の値は温度及び光の強度に依存しない。その時定数はある場合に 20 秒と 130 秒であり，温度が上昇するとその2つの時定数をもつそれぞれの電流値の比が減少する。すなわち，長い時定数の電流が増大する。光電流は暗電流と同値の活性化エネルギー（0.5 eV 及び 1.1 eV）を持っている。これらのことから，少なくとも2つの準位が存在することが分る。

(9) 絶縁破壊寸前までの高電界を印加して光電流を測定すると，照射ポリエチレンでは，光電流は，暗電流のオーム則領域で電界の2乗に比例し，暗電流の2乗則領域で急増し，暗電流の急増預域で飽和を示す。飽和を示す電界は，大きな光強度ほど低電界側にあるらしい。非照射ポリエチレンでは，光電流は，暗電流が低電界から急増すると共に増大し，高電界で暗電流がさらに急増する領域で飽和及び減少を示している。電子の注入が起る電界領域では，トラップに捕えられた電子も光電流に寄与すると考えられる。急増領域では Poole−Frenkel 効果によって，光感応中心から電子が放出されるために，光電流の飽和あるいは減少が起ると思われる。これによっても暗電流の高電界における Poole−Frenkel 効果が支持される。

(10) 電子線照射によって生ずる準位（光電流の源となる）に対する空気中酸素の効果は複雑であるが，生成準位が安定になるまで真空中に放置するとほとんど酸素の影響を受けず，照射直後空気中に曝露すると光電流は非常に小さくなると言える。酸素は暗電流を減少させるような働きがある。

(11) 結晶化度が光電流の大きさに与える効果は明確ではないが，結晶化度の高い方が，光電流が多いらしく，深い準位（ドナー）は結晶領域に存在する可能性が強い。ポリカーボネートでは，暗電流はポリエチレンよりも大きいが，光電流は1桁小さい。そのほか，マイカでは光電流は非常に大きく，電界や光強度の依存性は定性的にポリエチレンに似ている。

(12) ポリエチレン及びポリカーボネートの絶縁破壊の機構は，−200℃ 付近，−70℃〜軟化温度及び融点近傍の3領域に分けられる。

(13) −200℃ 付近では電子なだれ機構が起っているらしく，直流及びパルス印加電圧に対し，試料厚効果，破壊電界が温度と共に増大する現象がみられる。40 世代理論で解析すると，電子の平均自由行程が約 300 Å，易動度が 3 $cm^2/V\cdot sec$ で，ポリエチレン分子内の現象だとすれば妥当である。

(14) −70℃〜軟化温度では，低温側で空間電荷効果が顕著で，ポリエチレンの直流破壊電界は試料厚が増大するほど，また結晶化度が高いほど大きい。ポリカーボネートにおいても，結晶化度の小さいものは，低温側で破壊電界が大きく，高温側で小さくなる。この温度領域では Fröhlich の電子熱破壊が起っていると考えられる。浅い準位のエネルギー深さは，ポリエチレンで 0.22 eV，ポリカーボネートで 0.11 eV である。

(15) 融点付近では電気機械破壊が有力であるが，ガラス転移温度のような低い温度までは及んでいないと考えられる。ポリエチレンの場合，この温度領域で，電子線照射によって機械的強度を増すと，破壊電界は大きくなる。ポリカーボネートの場合は電子線照射で主鎖切断が起るので，機械的強度は上らず，そのため破壊電界は増大しない。低密度ポリエチレンでは，高密度ポリエチレンよりも架橋の G 値が大きいため，電子線照射による破壊電界の増加率が大きいと考えられる。

(16) ポリカーボネートでは導電率の照射効果から考えて，浅いトラップが導入されているようであ

る。ポリエチレンにおいても低密度の場合は浅いトラップが多いので，浅いトラップの少い高密度の場合と比較して，ある温度以上で，破壊電界が小さくなると考えられる。

(17) ポリエチレンやポリカーボネートでは深いドナーと浅いトラップは電気伝導を調べる上で重要な要素である。電子線を照射した場合には，伝導帯からほぼ 0.2 eV，0.5 eV 及び 1.4 eV のところに，それぞれ浅いトラップ，深いトラップ及び深いドナーが存在すると考えられる。暗電流及び光電流の活性化エネルギー，0.5 eV 及び 1.1 eV はこれらのエネルギー準位で説明することが出来る。本論文では，これらの準位の同定をしていないが，Partridge は熱螢光の実験から，0.2 eV 準位は無定形領域，0.5 eV 準位は小結晶表面に関係していると報告している。これは結晶化度の小さいポリエチレンでは浅い準位が多いという事実と対応している。

謝　辞

本論文を結ぶに当り，本研究を行なった際終始御指導御鞭撻を賜った犬石嘉雄大阪大学教授に衷心から深く感謝の意を表します。

また，著者が大阪大学大学院工学研究科に在学中種々御指導を賜った山村豊教授，西村正太郎教授，山中千代衛教授，藤井克彦教授並びに川辺和夫教授に謝意を申し上げます。

さらに，財団法人電力中央研究所技術研究所において，本論文第2部の研究を許された平井弥之助所長，研究遂行に当り御指導御鞭撻いただいた広瀬胖電力第1部々当任，原田達哉高電圧現象研究室長，同室岡本英夫主任研究員，福田正主任研究員ならびに上之園親佐京都大学教授に衷心から感謝の意を表わします。第一部での試料の一部をご提供下さった神戸工業KKの前田俊一氏と故枝川博氏ならびに第二部での試料をご提供下さった各メーカーの方々にお礼を申し上げます。また，研究の過程においてご協力ご討論をいただいた大阪大学工学部電気工学科犬石研究室の皆様ならびに電力中央研究所技術研究所の皆様に感謝致します。最後に，この論文の完成の原動力となった妻に心からお礼を申します。

研究業績目録

発表論文

(1) Radiation Damage in Si and Its Annealing Processes.

Technol. Repts. Osaka Univ. 13 (1963) 247

(2) Hall Effect Measurement of Radiation Damage and Anealing in Si

J. Phys. Soc. Japan. 19 (1964) 167

(3) Hall Effect Measurement of Radiation Effect on P-type Silicon.

J. J. Appl. Phys. 4 (1965) 725

(4) High Field Conductivity of Polycarbonate.

J. J. Appl. Phys. 4 (1965) 942

(5) 高分子絶縁物の電気的性質に及ぼすトラップの影響

電気学会雑誌 86 (1966) 103

(6) Photoconduction of Polyethylene

J. J. Appl. Phys. 5 (1966) 974

(7) Electrical Conduction of High Polymers.

Technol. Repts. Osaka Univ. 17 (1967) 127

(8) Photoconduction of High-Density Polyethylene

J. J. Appl. Phys. 6 (1967) 1371

(9) ポリエチレンにおける高電界電気伝導

電気学会誌 (投稿中)

(10) High Field Conduction of Polymers

J. J. Appl. Phys. (投稿予定)

(11) ポリエチレンの直流電気伝導

電力中央研究所 技術研究所報告 No. 66029 (1966)

(12) ポリエチレンの絶縁破壊と絶縁劣化

電力中央研究所 技術研究所報告 No. 67027 (1967)

(13) ポリエチレンの光伝導

電力中央研究所 技術研究所報告 No. 67050 (1967)

(14) 高分子絶縁材料の高電界電気伝導

電力中央研究所 技術研究所報告 No. 67091 (1968)

(15) 高分子絶縁材料の光伝導

電力中央研究所 技術研究所報告 No. 67092 (1968)

学会報告

(1) γ線照射Siに生ずる再結合中心準位とそのアニール

昭和 37 年電気四学会連合大会　　昭和 37 年4月

(2) ホール効果によるSiの放射線（γ－ray）損傷と焼鈍効果

日本物理学会秋の分科会　　昭和 37 年 10 月

(3) Siの放射線損傷とそのアニール

日本物理学会第 18 回年会　　昭和 38 年4月

(4) Siの放射線損傷の回復過程

昭和 38 年電気四学会連合大会　　昭和 38 年4月

(5) Siの放射線損傷とその焼鈍過程

日本物理学会秋の分科会　　昭和 38 年 10 月

(6) Siの放射線損傷とその焼鈍過程

電気学会関係学会関西支部連合大会　　昭和 38 年 10 月

(7) n & p Siの放射線損傷とその焼鈍過程

日本物理学会春の分科会　　昭和 39 年4月

(8) イオン半導体の基礎的研究（その1）

電気学会関係学会関西支部連合大会　　昭和 39 年 10 月

(9) イオン半導体の基礎的研究（その2）

昭和 40 年電気四学会連合大会　　昭和 40 年4月

(10) ポリエチレン薄膜の電気的性質

昭和 40 年電気四学会連合大会　　昭和 40 年4月

(11) ポリエチレン及びポリカーボネートの電気伝導及び絶縁破壊

第 22 回絶縁劣化研究懇談会（電力中研主催）　　昭和 40 年3月

(12) 薄膜中の空間電荷制限電流

学術振興会薄膜委員会　　昭和 40 年7月

学会報告

(1) γ線照射Siに生じる再結合中心準位とそのアニール

昭和 37 年電気四学会連合大会　　昭和 37 年4月

(2) ホール効果によるSiの放射線(γ−ray)損傷と焼鈍効果

日本物理学会秋の分科会　　昭和 37 年 10 月

(3) Siの放射線損傷とそのアニール

日本物理学会第 18 回年会　　昭和 38 年4月

(4) Siの放射線損傷の回復過程

昭和 38 年電気四学会連合大会　　昭和 38 年4月

(5) Siの放射線損傷とその焼鈍過程

日本物理学会秋の分科会　　昭和 38 年 10 月

(6) Siの放射線損傷とその焼鈍過程

電気学会関係学会関西支部連合大会　　昭和 38 年 10 月

(7) n & p Siの放射線損傷とその焼鈍過程

日本物理学会春の分科会　　昭和 39 年4月

(8) イオン半導体の基礎的研究(その1)

電気学会関係学会関西支部連合大会　　昭和 39 年 10 月

(9) イオン半導体の基礎的研究(その2)

昭和 40 年電気四学会連合大会　　昭和 40 年4月

(10) ポリエチレン薄膜の電気的性質

昭和 40 年電気四学会連合大会　　昭和 40 年4月

(11) ポリエチレン及びポリカーボネートの電気伝導及び絶縁破壊

第 22 回絶縁劣化研究懇談会(電力中研主催)　　昭和 40 年3月

(12) 薄膜中の空間電荷制限電流

学術振興会薄膜委員会　　昭和 40 年7月

(13) 高分子材料の直流電気伝導

物理学会応用物理学会合同講演会　　昭和 41 年4月

(14) 高分子絶縁物のトラップの影響

昭和 41 年電気四学会連合大会　　昭和 41 年4月

(15) ポリエチレンの直流電気伝導

第 24 回絶縁劣化研究懇談会(電力中研主催)　　昭和 41 年6月

(16) ポリエチレンの光伝導

電気学会関西支部大会　　昭和 41 年 10 月

(17) ポリエチレンの光照射電流

電気学会東京支部大会　昭和 41 年 11 月

(18) ポリエチレンの光伝導

第 15 回高分子討論会　昭和 41 年 11 月

(19) ポリエチレンの光電流と光強度

日本物理学会第 22 回年会　昭和 42 年 4 月

(20) ポリエチレンの光電流と光強度

昭和 42 年電気四学会連合大会　昭和 42 年 5 月

(21) ポリエチレンの光伝導

第 26 回絶縁劣化研究懇談会（電力中研主催）　昭和 42 年 5 月

(22) ポリエチレンの光電導

第 2 回誘電材料導電特性研究専門委員会　昭和 42 年 9 月

(23) Photoconduction of Polyethylene

1967 Electrical Insulation Conference 昭和 42 年 10 月

(24) ポリエチレンのドナーとトラップ

電気学会東京支部大会　昭和 42 年 10 月

(25) PE 及び PC の絶縁破壊

電気学会東京支部大会　昭和 42 年 10 月

(26) ポリエチレンの光伝導(II)

第 16 回高分子討論会　昭和 42 年 10 月

附　　録

付録1.1　ガンマ線照射方法（水プール）

大阪大学附属産業科学研究所の C_o^{60} からのガンマ線照射方法の1つとして，付図1.1に示すような水プール中にて行なった。プールは巾3.0m，長さ5.0m，深さ4.22m（水深）で線源はプールの底においてある。付図1.2に示すような線源の中へ，試料を密閉して入れた容器を置いて照射を行なった。

付録1.2　放射線源

ペンシルタイプで径約1.2 cm，長さ 27 cm のステンレス・カプセルに入っている。このようなペンシルが付図1.2に示すゲージに数本入っている。照射位置の中心はこのゲージの中であり，外接とはゲージの外側である。

付録1.3　ホット・ケーブ

上記研究所において照射線量率の高いのを望む場合にはホット・ケーブの中において，照射を行なった。その線量曲線を付図1.3に示す。

付録1.4　γ_i（スピン統計ファクター）について

欠陥準位の電子濃度は，その欠陥準位のとり得る電子のスピンによって3つの場合がある。

(1)　準位に電子が正負の向きのスピンをもって2個入り得るとき

$$n_i = 2N_i\,[\,1+exp\,\{\,(E_i-\zeta)/_kT\,\}\,]^{-1}$$

(2)　準位にスピンの向きの決った電子が1個しか入れぬとき

$$n_i = N_i\,[\,1+exp\,\{\,(E_i-\zeta)/_kT\,\}\,]^{-1}$$

(3)　準位にスピンの正負の向きを問題とせず電子が1個入るとき

$$n_i = N_i\,[\,1+\frac{1}{2}\,exp\,\{\,(E_i-\zeta)/_kT\,\}\,]^{-1}$$

一般にある準位に存在する電子の濃度は

$$[\,1+\gamma_i\,exp\,\{\,(E_i-\zeta)/_kT\,\}\,]^{-1}$$

に比例する。γ_i は

$$\gamma_i = \frac{\text{空の状態の統計的重み}}{\text{つまった状態の統計的重み}}$$

になると考えられ，この値は明白でない[40]。Ⅲ族，Ⅴ族の不純物の場合にもかなり複雑である[41]。

さらに解析を困難にしているのはエネルギー準位が温度によって変化することである。特に，深いトラップの場合に顕著である。エネルギー準位 E_i が

$$E_i = \varepsilon_i + \alpha T$$

で変化すれば，

$$n_i = N_i \left[1 + \Gamma_i \, exp \left\{ (\varepsilon_i - \zeta) / kT \right\} \right]^{-1}$$

$$\Gamma_i = \gamma_i \tau, \qquad \tau = exp(\alpha / k)$$

が得られる。τ のことを temerature−shift factor と呼ぶ。従って，キャリヤの温度依存性の勾配から準位を求めると，その値は絶対零度の場合の欠陥準位を求めたことになる。従ってフェルミ準位が釘ずけされたとき，欠陥のエネルギー準位を求めるときは，フェルミ準位と温度の関係においても絶対零度への外挿値と，電子濃度の対数と温度の逆数の関係での勾配から求めた活性エネルギーとを比較する必要がある。

付録1.5　ドナーが 90 °K でほとんど解離していることの証明

$$n = N_D - n_D$$

$$n_D = N_D \left[1 + \frac{1}{2} exp \left\{ (E_D - \zeta) / kT \right\} \right]^{-1}$$

$$n = N_c \, exp \left(- \frac{E_c - \zeta}{kT} \right)$$

の式が n 型半導体で成立する。

$$\alpha = \frac{1}{2} N_c \, exp \left(- \frac{E_c - E_D}{kT} \right) \text{ として}$$

$$n^2 + \alpha n - \alpha N_D = 0$$

$m_n^* / m = 0.45$，$E_c - E_D = 0.05\ eV$，$T = 90$ °K とすると

$$N_c = 1.25 \times 10^{18} \ \text{cm}^{-3}$$

$$\alpha = 1.04 \times 10^{15} \ \text{cm}^{-3}$$

$N_D = 10^{12} \sim 10^{14}\ \text{cm}^{-3}$ であるから $n \fallingdotseq N_D$ となる。従って $T = 90$ °K以上では，ドナーはほとんど全て解離していることが分る。P型についても同様の計算をすればよい。

付録1.6　A中心（Ec − 0.17eV）が常温で解離していることの証明

$$N_D = n + n_1$$

$$n = N_c \, exp \left(- \frac{E_c - \zeta}{kT} \right)$$

$$n_1 = \frac{N_1}{1 + \gamma_1 \, exp \left(- \frac{E - \zeta}{kT} \right)}$$

が常温において成立する。

付録2.1

ポリエチレン絶縁物にはドナーやトラップがなければ伝導電子は存在しないことの証明

真の電子濃度は固体論から

$$n_i = \sqrt{N_c N_V}\, exp\ \left(-\frac{E_G}{2kT}\right)$$

で与えられる。ただし，N_c，N_V：それぞれ伝導帯および価電子帯の有効状態密度，E_G：禁止帯のエネルギー幅，k：ボルツマン定数，T：絶対温度である。固体中の電子の質量を真空中の自由電子の質量に等しいとすると，$T = 300$ ℃，$E_G = 7\,eV$ として，$n_i \sim 5 \times 10^{-41}$ cm^{-3} となる。絶縁体でエネルギー帯巾が小さければ，有効状態密度はさらに小さな値となる。すなわち，伝導電子はほとんど存在しないと言える。この状態でも，電気伝導が測定されるのは，ドナーやトラップが存在したり，電極からの電子の注入が行なわれるからである。

付録2.2

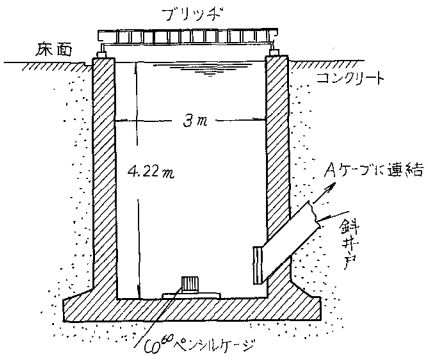
音速とデバイ温度の関係

真の破壊は電子と格子との相互作用で，その時のエネルギーのやりとりを温度に換算したものが，デバイ温度であるので，格子の数に関係する。さらに，音波は格子を伝わるものであるから，格子の数が関係する。従って，音速とデバイ温度との間には一定の関係があり，

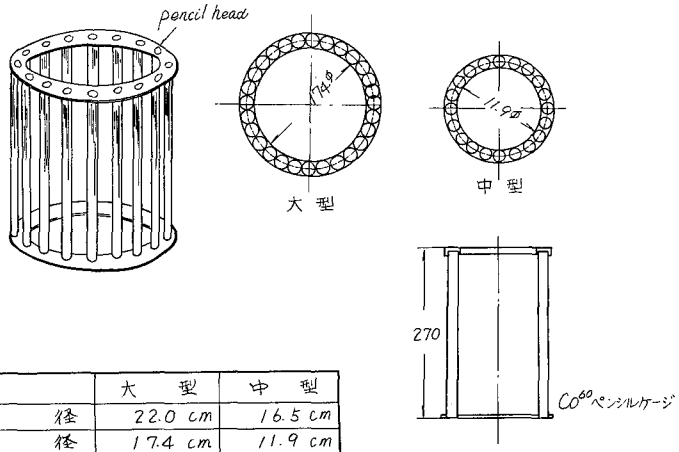
$$S = k\,\Theta / (6\pi^2 N)^{1/2}$$

で与えられる。ただし，S：音速，k：ボルツマン定数，N：単位体積中の格子点の数である。

ポリエチレンでは $S = 1,950$（縦波），$N = 1.30 \times 10^{23}$ cm^{-3} であるから $\Theta = 200$ ℃ が得られる。Nはポリエチレンの単一セルを 7.40 Å × 4.93 Å × 2.53 Å とし，格子数はその中に 12 あるとして導いた。

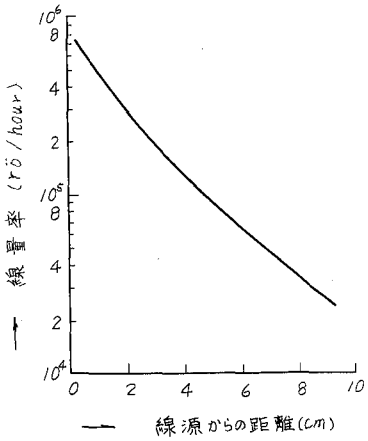


付図1.1　水プール中の線源



	大　型	中　型
外　径	22.0 cm	16.5 cm
内　径	17.4 cm	11.9 cm
Co60 pencil 収容本数	21 本	17 本

付図1.2　線　源



付図1.3　産研ホット・ケーブのガンマ線々量率と距離の関係（実験当時）

付表1.1　シリコンの中性子衝突断面積

	Natural Abundance	Neutron Cross Section
$_{14}Si^{28}$	92.28 %	80×10^{-3} barns
$_{14}Si^{29}$	4.67 %	0.28 barns
$_{14}Si^{30}$	3.05 %	0.40 barns
	Effective Neutron Cross Section of Silicon	99.1×10^{-3} barns

付録 1.7　放射線線量単位について

<u>röntgen の定義及びその応用</u>　　Evan らの書物[27][28][29]によると，

A röntgen is defined as the amount of X- or γ-radiation that liberates one statcoulomb of ions in one cubic centimeter of dry air at 0 °C and 760 mmHg.

One röntgen liberates 0.11 erg per cubic centimeter in standard air, forming about 2×10^9 ion pairs per cubic centimeter. In denser materials the ionization and energy liberation per unit volume is greater that the above by the ratio of the density of the material to the density of air, if the atomic weight is the same as air, and somewhat different in materials of other atomic weight.

It is usefull to know that, for 1 MeV γ-rays, 1 röntgen consists of 1.9×10^9 photons/cm^2.

1962年の International Commission on Radiological Units and Measurements の Report (National Bureau of Standard Handbook 84として刊行)のうち röntgen と curie に対する結論は以下の如くである。

(1) röntgen は照射(exposure)の単位として定義された。
　1 röntgen = 2.85×10^{-4} coulomb/kg.　そして線量(dose)なる用語は吸収線量 (absorbed dose)のみに限定されることになった。

(2) curie はもっぱら放射能の強さ(壊変率)の単位として使用されることになった。

本文では Co^{60} からでるガンマ線 1 rö を 2×10^9 photons/cm^2 として計算した。

<u>中性子照射</u>

中性子照射では nvt という単位を使用する。それは単位面積を通過した中性子の総数である。シリコンの中性子捕獲断面積は付表1.1に示すごとく 99.1×10^3 barns となる。

又，I.C.R.U.M. の1962年のレポートの結論の1部で，非荷電粒子によって照射された媒質の単位質量について荷電粒子に与えられた運動エネルギーを表わす量として Kerma が採用されたと述べている。(中性子に使用された第1回衝突線量の拡張)

付録 1.6 (つづき)

$$n_1^2 - \left\{ N_1 - N_D - N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_1}{kT}\right) \right\} n_1 - N_1 N_D = 0$$

$$N_D = 8.40 \times 10^{13}, \quad N_1 = 1.72 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$$

$$(E_c - E_1)/kT = 1.97 \times 10^3$$

$$n_1 = 6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$$

従って N_1 が 10^{14} cm^{-3} の order の時ですら $E_c - 0.17$ eV の準位はほとんど解離している。