

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

田中祖捷

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 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

ボリエチレン及びボ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か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。ボリ 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 cm³/V・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 -位置が伝導帯の下約0.2 e V 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0.2 eV と0.5 e V の位置にトラップ, 1.4 eV 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 3	章	N型	シリコ	ンの放射線損傷(ガンマ線)・・・・・	17
2.	1	緒	吉		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	彩い:	欠陥準	位	35
	2.5	.1	架い準	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			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	Scl	nottky 型電子放出による解析 ·····	99
2.	7.1	ℓ og (J/F·) - \sqrt{F} 特性	99
2.	7.2	ℓ og (J/F) – $\sqrt{\mathrm{F}}$ 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	1 06
2.9	結	言	108
第3章	高分	子絶縁材料の光伝導	115
3.1	緒	音	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	光電流一電界特性	13 0
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	<i>.</i> .		••••••				•••••		•••••	••••••	••••	· · · · · · · ·	••••••••		14 0
第4	章	高分	子絶	縁材制	料の絶	縁破場	ēg ·····			• • • • • •		•••••		• • • • • •				145
4	. 1	緒	盲			••••••		· · · · <i>·</i> · · ·					•••••	· · · · · ·		•••••		145
4	. 2	高分	子絶	縁材	料の概	説	•••••				•••••	• • • • • •	••••••	• • • • • • •	•••••	• • • • • • • • • •		146
4	. 3	絶縁	破壞	機構						•••••		• • • • • •	• • • • • • • •	• • • • • • •	•••••			148
4.	4	実験	方法	· · · · ·	•••••	• • • • • • •				•••••	•••••••	••••		•••••	·····	••••	•••	151
4	. 5	実験	結果		· • • • • • • • •			•••••					· • • • • • •		· · · · · · ·		•••	151
	4.5	. 1	結晶	化废	の絶縁	破壊に	こ及ぼ	す影響	¥	•••••		••••	•••••	•••••	• • • • • • • •			152
	4.5	. 2	電子	線照	射効果	····		•••••		•••••		••••		<i></i> .	•••••			153
	4.5	. 3	絶縁	破壊	値の試	料厚さ	き効果		· · · · · · · ·	•••••		••••			• • • • • • • •			154
	4.5	. 4	ポリ	カー;	ボネー	トの約	急縁破	壞 ·	•••••	• • • • • • •		••••		•••••			•••	155
4	. 6	検	討	•		•••••			•••••	•••••	•••••••	••••	•••••	•••••				157
	4.6	. 1	高分	子の幕	融点付	近の紙	绿破	壊 .				•••••	•••••	•••••	••••			157
	4.6	. 2	-70	°C ~≢	軟化温	度での	D絶縁	破壞		•••••		••••	•••••	· · · · ·	• • • • • • • • •			158
	4.6	. 3	-20	0°C -	での絶	縁破場	衷・・	•••••				••••	•••••					160
	4.6	. 4	エネ	ルギ・	ー・ダ	イヤン	グラム								<i>.</i>	••••••••••	:	162
4	. 7	結	言			• • • • • • •				• • • • • • •		•••••			• • • • • • • •	•••••		163
第5	章	結	論							• • • • • •			· · · · · · · ·		••••	• • • • • • • • • • • •	··· :	169

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 候を示ずことが 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。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。例えば始めP型の単結晶シリコンに 7×10^{sr} fast neutrons/cm². だけ照射すると Hall 係数と比抵抗の温度依存性は 0.56 e V ± 0.02 eV 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 ビ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。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。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^sΩ-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, 徴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。

(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つの間に対する 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

等である。

電子線照射シリコンについては Bemskj⁽⁶⁾⁽⁷⁾ Watkins⁽⁸⁾⁻⁰² 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⁰⁰¹³⁰⁴ 及びエネルギー準位⁰⁴⁰⁵⁰⁶ 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(なけしては種々の間 接的証拠がある。⁴⁴⁰⁷⁰⁸ 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 10¹⁸ atoms/cm³ 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⁴⁴⁰⁹⁹ 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(< 10¹⁰⁰ oxygens/cm³) では divacancy¹⁰² と phosphorous – vacancy complex (E中心)⁰¹⁰¹²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。⁰¹⁴ 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。⁰¹⁹

一方、中性子照射シリコンの生成欠陥の ESR は始め Schuttz-Du Bois²² らによって報告されて 以来, Fan 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°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⁶⁰⁰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。Wun と Newell 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^{CM}
 (b) 赤外線吸収スペクトル^{CM}
 (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1.5 Me V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-0.16 eV 及び Ec-約0.4 eV 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-0.16 eV 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

$$n = -1 / R_{H} e$$

(1)

(3)

但し, n : 伝導電子濃度 (cm^{-s}), R_H : Hall 係数 (cm^s /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μμ/μと1 に選んだ。 Hall 係数は

$$R_{\rm H} = 10^8 \ \frac{W \times V_{\rm H}}{H \times I} \tag{2}$$

Hall 易動度は

$$\mu_{\rm H} = \sigma_{\rm R_{\rm H}}$$

で与えられる。但しW:試料厚(cm), Vn;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。

$$R_{\rm H} = 10^{\rm s} \frac{W}{\rm I} \cdot \frac{V_+ + V_-}{2 \,\rm H} \tag{4}$$

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

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

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

本実験ではHとVH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 域を間にほ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。

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



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

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

N i Cl ($6 H_2 O$) $30 \pm 1 g$

-19-

$\operatorname{Na}\operatorname{H_2}\operatorname{PO_2}(\operatorname{H_2O})$	$10\pm1~{ m g}$
(NH4) 2 HC6 H5 O7	$65\pm1~{ m g}$
NH4 Cl	$50\pm 1~{ m g}$
H₂O	1000 с с

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 HNO₃ (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 NH4 OHを加える。(メッキ液 100 cc に対して NH4 OH 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 N₂ 炉中 820 $^{\circ}$ で 2.5 分 sintering を行なって, 400 $^{\circ}$ 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



図1.4 熔接法による金電極作製方法

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。

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 C⁶⁰からのガンマ線を利用した。 C⁶⁰は 1.17 MeV および 1.332 MeV 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 に示すように水ブ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。

フロート・ゾーン・シリコン(F.Z. Si) とブルド・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 、10¹⁷ cm⁻³ 以上の場合には計算が可能で, 次式で求められる。

$$N_{\bullet} = \frac{9 n}{2 (n^{2} + 2)^{2}} \cdot \frac{3 \mu C}{\pi e^{2}} \alpha \max$$

$$\cdot H \qquad (6)$$

但し、N。: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







-21-

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、

$$n_{i} = \frac{N_{i}}{1 + \tau_{i} exp \left(-\frac{E_{i} - \zeta}{kT}\right)}$$
(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), *C*: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

で与えられる。但し、 N_e : 伝導帯の有効状態密度、 E_e : 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,

(9)

 $N_D = n + \Sigma n_i$

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,真性キャリャ濃度と伝導電 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

$$N_D = n + n_1 \tag{10}$$

(7)(8)(10)を使って、 n1 とくを消去すると、

$$\left(\frac{N_{i}}{N_{D}-n}-1\right) n=r_{i}N_{c} exp\left(-\frac{E_{c}-E_{i}}{kT}\right)$$
 (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、

$$N_{1} = (N_{D} - n) \left\{ \frac{\gamma_{1} N_{c}}{n} exp \left(-\frac{E_{c} - E_{1}}{kT} \right) - 1 \right\} \quad (12)$$

によってN1 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,

$$\left(\frac{N_{1}}{N_{D} - \sum_{i=2}^{2} N_{i} - n} - 1\right)n = \tau_{i}N_{c} \exp\left(-\frac{E_{c} - E_{1}}{kT}\right)$$
(13)
$$N_{1} = \left(N_{D} - \sum_{i=2}^{2} N_{i} - n\right) \left\{-\frac{\tau_{i}N_{c}}{n} \exp\left(-\frac{E_{c} - E_{1}}{kT}\right) - 1\right\}$$
(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、 $E_c - E_A = 0.16 \ eV$, $N_D = 2.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, $T_i = 1 \ rm$ 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(1)式に従ってデ タを再整理すればよい。しかし NA 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。

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, Nr: 価電 子帯の有効状態密度, Er: 価電子帯の上端のエネルギーである。



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(NA cm^{-s}) (1):0, (2):1.0×10¹³, (3):1.5×10¹³, (4):2.0×10¹³, (5):4.0×10¹³, (6):8.0×10¹³ (7)(8)(15)(16)式を用いると、ND ≫n-pとして

$$N_{c}N_{D} exp(-\frac{E_{c}-E_{A}}{kT}) + N_{c}N_{V} exp(-\frac{E_{c}-E_{V}}{kT}) = n(N_{A}-N_{D}+n)$$
(17)

が得られる。($E_e - E_A$) $\leq \frac{1}{2}$ ($E_e - E_V$) ならば(N_V / N_D) exp (-($E_e - E_V$) / 2 $_kT$) \leq $n / N_D \ll 1$ が成立するので, 左辺第 2 頃は無視出来る。 $N_A > N_D$ ならば右辺のカッコ内の n は省略出来るので

$$n = \frac{N_c N_D}{N_A - N_D} exp\left(-\frac{E_c - E_A}{kT}\right)$$
(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_{0}^{ev} からのガンマ線は限 ぼ1MeVのエネルギー(1.17MeV及び1.332MeV)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 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_e-0.16 eVないしE_e-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



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_e-0.17 eV のエネルギー位 置に釘付けされている。

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 $E_e - 0.16 eV$ となる。

図 1.13 は E_e-0.16 e^V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



図1.13 ガンマ線照射によるA中心の導入曲線

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。

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。

中野土	ドナー濃度	シリコン	総線量	導入割合	始 洒
天歌名	cm ⁻³	製造法	photons/cm ²	photons-•cm-•	ity Ur
Sonder &	2×10^{15}	Pulled	1.7×10^{18}	1.15×10^{-3}	Co ⁶⁰ ガンマ線
Templeton	7.4×10^{13}	F.Z.	1.5×10^{17}	0.6×10^{-s}	//
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}	Co® ガンマ線
	7.6×10^{13}	Pul led	$4.5 imes 10^{16}$	1.5×10^{-3}	"
Талака	$10^{13} \sim 10^{14}$	F.Z.	$< 4 imes 10^{16}$	0.2×10^{-3}	
		Pulled	$< 2 imes 10^{16}$	1.0×10^{-s}	

表1.1 A中心の導入率の比較

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 ×10⁴	総線量 rö × 10 ⁷	A中心濃度 cm ⁻³ × 10 ¹²	深い準位濃度 cm ⁻³ × 10 ¹²	シリコン 製 造 法
T-1	250	Р	100	30	2 .	8	1	F.Z
T- 2'	250	Р	1000	7.6	4	15	2	F.Z
T-2″	250	Р	1000	7.6	3	14	1.5	F.Z
HT - 1	250	Р	1000	7.6	5.6	20	2.5	F.Z
HT – 2	250	Р	1000	10	3.1	15	1.5	F.Z
HT – 2′	250	Р	1000	10	5.7	20	2.5	$\mathbf{F}.\mathbf{Z}$
HT - 2"	250	Р	1000	10	3.1	14	1.6	F.Z
HT - 3	250	Р	16000	240	10	30	5	$\mathbf{F}.\mathbf{Z}$
FZ - 1	50	Р	16000	240	20	44	50	$\mathbf{F}.\mathbf{Z}$
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	Р	16000	240	20	75	10	Pulled
PU - 2	70	Р	16000	240	40	80	18	Pulled
PMN i - 1*	60	P	1000	10	26	45	47	$\mathbf{F}.\mathbf{Z}$
$PMNi - 2^*$	60	P	1000	12	58	25	80	F.Z
PH-1 900 P 10** F.Z							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&P	U−2 :		5×10^{17}	cm [−] ³(酸素	大濃度)			
F.Z. : ;	フロート・	ゾーン	✓法	Pulled :弓	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 離と対応してそのビークが現われてい 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<のン $f(\sigma: + \eta + n) + n)$ で、のン $f(\sigma: + \eta + n) + n)$



- 7。: 照射前の担体寿命
- で :各焼鈍温度における担体寿命
- **てB**:照射直後の担体寿命

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。

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
 NA:各焼鈍温度におけるA中心濃度
 NAB: ガンマ線照射直後のA中心濃度

-28-

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。 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。

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



図1.17 易動度の照射および焼鈍効果

-29-

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。

(f)転位付近のA中心

(四)転位から遠くの A 中心

(1)は(1)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(1)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。

 $(H) r N_V$ 個の vacancy は転位に消える。

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

A中心や vacancy は本実験においては, せいぜい 10¹⁴ 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。







線々量効果

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。

$$\frac{dN_A}{dt} = -N_A \mathcal{V}_A \ e^{-\frac{E_A}{kT}} + \frac{a^2}{A_b^2} \ \nu_V (1-r) \ N_V \ e^{-\frac{E_V}{kT}}$$
(19)

$$\frac{dN_{V}}{dN} = -\left(\frac{\gamma}{Ad^{2}} + \frac{1-\gamma}{Ae^{2}}\right) a^{2}N_{V}e^{-\frac{E_{V}}{kT}} + \nu_{A}N_{A}e^{-\frac{E_{A}}{kT}}$$
(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) Nr 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, NA : A中心濃度
 - N_V : vacancy 濃度
 - *A*_d : 平均転位線間距離の 1/2
 - Λ。: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 \mathcal{O} attempt frequency

E_A: A中心の解離の活性化エネルギー

Ev : vacancy の移動の活性化エネルギー

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

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。

E _A	Т	A	
1.4 eV	500 °K	1.6	Watkins
	600 °K	320	
1.8 eV	500 °K	1.26×10^{-4}	Tanaka &
r -	600 °K	1.60×10^{-1}	Inuishi
Εv	Т	С	
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

表1.3 焼鈍過程のパラメータの値

 $\nu_A = \nu_V = 2 \times 10^{14} \text{ sec}^{-1}$, $A_d^2 = 10^{-5}$

a² = 10⁻¹⁵ cm² とした。

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

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

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

Case 1
$$A \gg (1-r) B$$
 $O \geq \mathfrak{E}$

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

$$(22)$$

$$\frac{H}{L} \qquad g = \frac{A_d^2}{A_o^2} \cdot \frac{a^2}{A_d^2} \cdot \frac{\nu_V}{\nu_A} \cdot (1 + \frac{N_{V_o}}{N_{A_o}}) e^{\frac{E_A - E_V}{kT}}$$

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

$$\frac{N_A}{N_{Ao}} = exp\left(-\frac{rAC}{(1-r)B}t\right) + \frac{N_{Vo}}{N_{Ao}}\left\{exp - (1-r)Bt - exp\left(-\frac{rAC}{(1-r)B}t\right)\right\}$$
(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, $r \ll 1$ 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,rはガンマ線照射量に よって決まり,その減少函数である。

r = 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。 r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°C 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。

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rに対して,解を求める と以下のようになる。

r=1の場合

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

r=0.9の場合

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

7=0.8の場合

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

7=0.7の場合

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

7=0.6の場合

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



(低線量の場合) ・3×10⁷ 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

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($0 \leq r \leq 1$) 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、

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

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。

Total Dose	Photons / cm ⁻²	T(°K)	r	1⁄A	1/C
$1 imes10^{\mathrm{s}}$	$2 imes 10^{17}$	550	0.048	1.56×10^2	29
2 imes10 s	$4 imes 10^{17}$	600	0.033	$6.25 \times 10^{\circ}$	2
3 imes10 °	6×10^{m}	650	0.014	3.88×10^{1}	8.3
$4 imes 10^{8}$	8×10^{17}	700	0.0038	3.89×10^{2}	2.2

表1.4 A中心焼鈍に関する各種パラメータ値

 $r \ll 1$ として(23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、

$$\frac{N_A}{N_{Ao}} = -\exp(-\frac{t}{156}) + 2 \exp(-\frac{t}{7600})$$

r = 1.4×10⁻² (照射量3×10⁸ rö)のとき

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

r = 3.3 × 10⁻² (照射量 2 × 10^s rö)のとき

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

 $r = 4.8 \times 10^{-2}$ (照射量 1 × 10⁸ rö)

-34-

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

これを グラフにかく と 図 1.21 となる。 照射量 2 × 10⁸ r ö の場合,280 °C で等 温焼鈍を行なった場合を同時に ブロッ 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。

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_A。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_e-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





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

	Sonder & Templeton	Saito	Tanaka
Pulled	$2.7 \times 10^{-18} N_D$	$2.0 \times 10^{-18} N_D$	$2.75 \times 10^{-18} N_D$
F.Z.			$1.05 \times 10^{-17} N_D$

表1.5 E中心の導入率

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。

ところがA中心の導入率はフロート ・ゾーン・シリコンよりブルド・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、酸素が軽とんどの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。



*て*_B : 照射後の担体寿命
最近、Sonder と Templeton⁽¹⁹⁾ は フロート・ゾーン・シリコンとブルド・ 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。

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。Saito¹⁸⁸ 及び Watkins⁵⁰³ は 150°C 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。

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

-37-

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 Temple ton 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、 $E_e - 0.47 eV$ 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 $E_e - 0.43 eV$ である。もし残りの欠陥中心が divacancy ならば 150 [°]Cの焼鈍後に、 $E_e - 0.47 eV$ 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以ている。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。

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_e – 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 行なり必要がある。

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 C 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 C 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 行なら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。



図1.27 P-doped Si にニッケルを拡散 させた場合の効果



2.6 結 言

シリコンに C.³⁹ 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,酸素含有量の多いブルド・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^r rö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。ブルド・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、ブルド・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。これはブルド・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。ブルド・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 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

 $\rho = n/\mathbf{L}_t = 1/\mathbf{R} \cdot \mathbf{b}$ (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	$5.20 imes10^{\circ}$
15	$1.72 imes10^{\circ}$

-43-



写真1.5 BMP 試料のエッチ・ピット ベンドゼず 〔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。

0.1 mm

但し、R:曲率, b: Burgers vector,

 ・転位濃度,シリコンでは b ÷ 3.85×
 10^{-*} 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 c c に 2 分間浸す。

(2)HF	5	
HNO3	5	+ I (0.02 g)
CH₃ COOH	7	

の液を(1)に加えて3分間浸す。

 $\begin{array}{ccc} (3) \operatorname{HF} & 4 \\ \\ H_2 O & 4 \\ \\ \operatorname{HNO}_3 & 2 \end{array} + \operatorname{Cu} (\operatorname{NO}_3)_2 \cdot 3 \operatorname{H}_2 O \\ (0.2 \text{ g}) \end{array}$

の液を(2)に加えて1~2分浸す。 このようにしてエッチ・ビットを表面 に出したシリコンを光学顕微鏡を通し た写真にしてビット数を算える。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



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	В	6.2×10^{14}	F.Z.		
BMP	В	7.1×10^{14}	Pulled		
BH	В	2.6 × 10 ¹³	F.Z.		
BVH	В	1.6×10^{13}	F.Z.		
BBF	В	5.0×10^{14}	F.Z.	ベンド半径	 ≨15cm
BBF'	В	5.0×10^{14}	F.Z.	//	5cm
BBP	В	4.0×10^{14}	Pulled	"	15cm
BBP	В	4.0×10^{14}	Pulled	"	5cm



-46-



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

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 e^{V} 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 e^{V} 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、 divacancy 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_{P} + 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_{P} + 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 $e^{V} \sim E_{V}$ + 0.14 e^{V} 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 e^{V} 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。





表1.8 P型試料の転位とJ′中心の導入率

≓ P aki Az	転位濃度	ドープ当りの導入率
赵仲石	cm - 2	Photons ⁻¹ cm ²
BVH	2.1×10^4	5. 8×10^{-17}
BH	$1.4 imes 10^4$	5.0×10^{-17}
BM	6.3×10^{3}	1.6×10^{-17}
BMP	$4.4 imes10^{3}$	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, プルド・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。

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。

 $\alpha = k_o \rho^{0.2}$

(25)

但し, k。:酸素含有量によって決まる常数

-49-

○:転位濃度

フロート・ゾーン・シリコン中のJ中心で は

 $\alpha_F = 1.10 \times 10^{-18} \rho^{0.2}$ ブルド・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 Nrは

 $N_{J'} = \alpha N_A N_P \tag{26}$

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。

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。 Wer the im⁸⁴ 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_e- 表1.9 各種試料の転位と上中心の導入率

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	$4.4 imes 10^{6}$	1.1×10^{-17}
BBP′	5.2 imes10 ⁶	1.3×10^{-17}
BM	6.3×10^{5}	1.6×10^{-17}
BBF	$2.0 imes10^{\mathrm{G}}$	2.1×10^{-17}
BBF	$5.2 imes 10^{6}$	2.5 × 10 ⁻¹⁷



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。

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。 I nuishi と Matsuura⁶⁰ 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

-50-

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。

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 Ev + 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。

ガンマ線照射によって生成されたJ'中





図1.41 ベンドによって導入された欠陥の 効果



図1.42 易動度に対するベンドの影響

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





-52-

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 & 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, divacancy 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}	ドーブ当りの 導入率 Photon ⁻¹ .cm ^e
BMP	Р	Pul led	$2.0 imes 10^{5}$	6.3×10^{-18}
BM	Р	F.Z.	$6.3 imes10^{5}$	1.6×10^{-17}
PU	N	Pulled	1.0×10^{5}	3.0×10^{-17}
FZ	Ν	F.Z.	$4.0 imes 10^{5}$	1.0×10^{-17}







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

-53-

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JP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。

正孔の*HQ1*1易動度(cm%.sec) × 10² вмр × 10² × IO вM BН 30 30 30 20 20 20 15 15 15 10 10 10 8 8 8 108 m 6 6 6 5 x 10 4 31 8 10 × 10-3 8 10×10-3 3 8 10 × 10-3 4 6 4 6 4 6 $\frac{1}{T}(^{\circ}K^{-\prime})$ 1/T (°K-') 1/T ("K") (*b*) (a) ► 正孔のHall易動度(cm²VN:Sec) | 1, 75 00 0 | 20 00 0 ×10² BBF' BBF 30 20 15 10 8 6 4 3 З 8 10×10-3 3 4 6 8 10 × 10-3 3 4 6 +/ (°K⁻′) <u>+</u>(°K⁻′) (e) (d)

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

ガンマ線照射でシリコンに生ず 3.7

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

仏學中			
<u>///////</u> A <u>中</u> 心 アクセフジ	<u> </u>	<u>//////</u>	
<u> モ中ル</u> ・アクセフジ	> 0	0	<u>-/</u>
		5	:
<u> ゴ中</u> 心 ドナー	<u></u> 5(7	<u>-/</u> ェルミ準位)	/
77777777 価電子帯	(b)	۲////// (C)	77777777 (d)

各種欠陥の荷電状態 図1.49

-1

-7

7777777

(e)

(a)

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、 $E_{F} + 0.27 e^{F}$ 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 $E_{F} + 0.27 e^{F}$ 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 $E_{F} + 0.27 e^{F}$ 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 $2 \times 10^4 \sim 6 \times 10^5$ 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 e^V 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 のキャリャ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ャ散乱がない。一方N型シ リコンではE中心やA中心によってキャリャが散乱を受ける。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 ャの散乱を考察した。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。 このはねかえりのエネルギーが、電難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" ⁶⁰。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。

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	Р	2.0×10^{14}	F.Z.
PL-4	2.5	N .	P	$3.6 imes 10^{14}$	F.Z.
As $L-1$	26	N	As	$3.3 imes 10^{14}$	F.Z.
Sb L-1	90	Ň	Sb	$2.0 imes 10^{14}$	F.Z.
HTO-3	6.7	Ν	Р	$3.5 imes 10^{14}$	Pul led
BL-1	32	Р	В	$3.6 imes 10^{14}$	F.Z.
中性子照射量 : 1 × 10 ¹⁵ nvt (原研 J RR-1)					

表1.11 中性子照射に用いられたシリコン試料

本実験では、中性子照射を比較的低線 調べた。中性子を1×10¹⁵nvt 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× 10¹⁴ 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 1.51 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_o – 0.1 eV の欠陥中心が導入さ



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	$E_{c} = 0.50 \ eV$

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 $3.6 \times 10^{14} \, \mathrm{cm}^{-3}$ となってN型の場合の深い準位の数にほぼ等し

-60-

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1.52 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3.5×10¹⁴ cm⁻³,浅い準位4.2×
 10¹⁴ cm⁻³, N_A=4.2×10¹⁴ として欠陥準位を求める
 と E_o-E_A = 0.1 e^V, (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 e^V 欠陥中心の濃度は3.6×10¹⁴ cm⁻³, E_V + 0.06 e^V 欠陥準位の濃度は0.5~1×10¹⁴ 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_e-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_{P} + 0.26 e_{V} に、ドナー準位が形成されるが、焼鈍曲線から判断すると di – vacancy 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 $E_e - 0.16 eV$, $E_e - 0.4 eV$, $E_F + 0.27 eV$ および $E_F + 0.1 eV$ なるエネルギ 一準位の欠陥が導入される。 $E_e - 0.16 eV$ の欠陥はA中心と呼ばれ酸素と vacancy の複合中 心である。 $E_e - 0.4 eV$ 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 $E_e - 0.4 eV$ 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。 $E_F + 0.27 eV$ 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。 $E_F + 0.1 eV$ の欠陥は不

明である。中性子照射では E_e-

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。

- 伝導帯 伝導帯 <u>N:</u> Ec-0.1eV innin 111111 <u>A</u> Ec-0.16eV Ec-0.38eV E <u>C</u> Ec-0.4eV = Ec-0.42eV SpinI Ec-0.50eV . バンド Ev+0.27eV ? Ev + 0.22eV E_v+0.06eV Fy+ O.leV 7/7/7/7/7/7 177777 7777 価電子帯 価電子帯 中性子照射 ガンマ線照射
 - 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) プルド・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。 これはプルド・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」、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 Ev+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。
- (1) ガンマ線照射で生成する欠陥によって、N型ではキャリャが散乱されるが、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。
- (4) 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*_e-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

- J.F. Crawford & J.W. Cleland, "Progress in Semiconductors" edited by A.F. Gibson. (John Wiley & Sons Inc. New York 1957) <u>2</u> 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., <u>113</u> 995 (1959)
- (5) H.Brooks, J.A.P., <u>30</u> 1118 (1959)
- (6) G. Bemski, G. Feher & E. Gere, Bull. Am. Phys. Soc., <u>3</u> 135 (1958)
- (7) G.Bemski, J.A.P., <u>30</u> 1115 (1959)
- (8) G.D. Watkins, J. W. Corbett & R. M. Walker, Bull. Am. Phys. Soc., <u>4</u> 159 (1959)
- (9) G.D. Watkins, J.W. Corbett & R.M. Walker, J.A.P., <u>30</u> 1198 (1959)
- (10) G.D. Watkins & J. W. Corbett, Phys. Rev., 121 1001 (1961)
- (11) G.D. Watkins & J.W. Corbett, Discussions Faraday Soc., <u>31</u> 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., <u>121</u> 1015 (1951)
- (14) Y. Inuishi, Paper presented at the I.C.C.L.D., Kyoto, Japan, Sep. 1962.
- (15) G.K. Wertheim, Phys. Rev., <u>110</u> 1272 (1958)
- (16) E.Sonder & L.C.Templeton, J.A.P., <u>31</u> 1279 (1960)
- (17) G.K. Wertheim & D.N.E. Buchanan, J.A.P., <u>30</u> 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., <u>98</u> 1561 (1955)
- (23) M. Nisenoff & H. Y. Fan, Phys. Rev., <u>128</u> 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, <u>17</u> 874 (1962)
- (36) W.Shockley & J.T.Last, Phys.Rev., 107 392 (1957)

- (37) F.Seitz, Discussions Faraday Soc., <u>5</u> 272 (1949)
 F.Seitz & J.S.Koehler, "Solid State Physics" edited by F.Seitz & P.Turnbull.
 S.Siegel, Phys.Rev., <u>75</u> 1823 (1949)
 H.Brooks, Am.Rev.Nuclear Sci., <u>6</u> 215 (1956)
- (38) J.W. Cleland, J.F. Crawford & Piggs, Phys. Rev., <u>18</u> 1942 (1955) Curtis, Cleland, Crawford & Piggs, J.A.P., <u>28</u> 1161 (1953)
- (39) N.A. Vitovskii et al., Soviet Phys. Solid State, <u>4</u> 840 (1962)
- (40) Curtis, Cleland & Crawford, J.A.P., <u>29</u> 1722 (1958)
 C.A.Klein, J.A.P., <u>30</u> 1222 (1959)
- (41) W.Kohn, "Solid State Physics" edited by F.Seitz & D.Turnbull (Academic Press Inc., New York 1957) <u>15</u> p.269
- (42) T. Tanaka & Y. Inuishi, Technol. Repts., Osaka University, 13 247 (1963)
- (43) T. Tanaka & Y. Inuishi, J. Phys. Soc. Japan, <u>19</u> 167 (1964)
- (45) T. Tanaka & Y. Inuishi, J. J. A. P., <u>4</u> 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。

	材料名	主 な 用 途 例
	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
烈	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
Ци та	ポリカーボネート樹脂	電線被覆,絶縁テープ
塑	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
任	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
	フェノール樹脂	積層板
^熱 硬	尿素樹脂	配電線器具類
化	ポリエステル樹脂	発電機コイル
Ϋ́±	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

表2.1 高分子絶縁材料とその主な用途

* 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 して述べると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。)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りになった。

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 ¢tan δV² (¢:誘電率,

-72-

 $\tan \delta$: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、 $\epsilon \tan \delta$ 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 $\tan \delta$ の関係を図2.1に示す⁽³⁾現在、 $\tan \delta$ が0.15~0.2%程度の油浸絶縁紙が 得られ、275KVOF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 oのほか €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。 **す**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と 種々の制約を受けている。このため、油 浸絶縁紙に代って € tan & 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。 340 KV 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、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。

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2.1 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)



図2.2 絶縁材料の絶縁特性の研究方法

-73-

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軀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。20,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

*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

全属 半導体 絶縁体 定導常 禁止帯 加極引茶 Q_I の_M Q_S Q_I

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,

$$\mu = \frac{e}{kT} < \tau v^{2} > = \frac{e\tau}{kT} (\frac{Wa}{\pi h})^{2} > \frac{e}{kT} \cdot \frac{Wa^{2}}{\pi^{2} h} \sim 0.1 \frac{W}{kT} \quad \text{cm}^{2} / \text{V} \cdot \text{sec}$$
(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 τ ,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McCubb in⁽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(mk= 0.1 m),その分子内易動度は 50 cm²/v.sec 以上であるととを示した。

	結	合	Ø	種	類		結合エネルギー	原子間隔
共		有		結		合		
1	>	ł	ン	結	i	合	$50 \sim 200 \text{ Kca } 1/\text{mo } 1$ $(2 \sim 80 \ eV)$	$1 \sim 2 A^{\circ}$
金		属		結		合		
水		素		結		合	4~ 10 Kcal/mol (0. 2~0.5 eV)	2 ~ 3 A°
7	ァン	・デ	ア・	ワー	ル結	合	$\begin{array}{ccc} 0.5 \sim 5 \text{Kcal/mol} \\ (0.02 \sim 0.2 eV) \end{array}$	$3 \sim 5 A^{\circ}$

表2.2 結合の種類と結合エネルギー,原子間隔の関係

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 ΔF_{e}

 $\Delta \mathbf{F}_{c} = \Delta \mathbf{H}_{c} - \mathbf{T} \Delta \mathbf{S}_{c} \qquad (2.3)$

(ΔH_c :結晶化のエンタルピー, ΔS_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。

と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⁶⁰。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⁶⁰ や、非周期性構造における電気伝導の理論的考察⁶² 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⁽³⁾ 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。⁽⁴⁾

鎖状バ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⁾⁰²,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⁽¹³⁰⁶⁰¹⁷)</sup> 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^{(160001900) 20120},指数函数分布²⁰²⁴⁴ 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。マ,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²⁶⁰。

(400)000 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。 ⁸⁰⁸⁰ 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 Fowler¹¹³ が仮定した指数函数的分布⁶⁰⁸⁰ 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。Lyndmayer¹⁰⁴⁰⁰ 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 熱螢光からボ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⁶⁰⁰。

電気伝導に対する水素結合⁶⁷⁹,不純物⁶⁶⁹ およびガラス転移温度⁶⁹⁹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⁶⁰⁹⁴⁰。

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、何らかの方法で徴視的な変化を与え、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⁽²⁾。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⁽²⁰⁴⁴⁾。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 驅現象となる高電界電気伝導を調べた⁽⁹⁾⁽⁶⁾。

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

 $\sigma = ne \ \mu \tag{2.1}$

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

)

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

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,散乱に関係する頃を考えないで, 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 よらなモデルでは、伝導電子濃度は

 $n=N_{c} exp\left(-\frac{E_{c}-\zeta}{kT}\right) (2.5)$

(*N*_e: 伝導帯の有効状態密度,*E*_e: 伝 導帯の下端のエネルギー, く: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

$$n_{t} = \frac{N_{t}}{1 + exp \left(\frac{E_{t} - \zeta}{kT}\right)} (2.6)$$

(N_i :ドナーあるいはトラップの濃度, E_i :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。

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

 $\nu p(R) \exp\left\{-\left(\Delta W + \frac{1}{2} W_{P}\right) / kT\right\}$ (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、 $P(R) = exp(-2\tau R)$ 、 $\tau = 2m \Delta W/\hbar$ 、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

$$W_{p} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{2}}{r_{0}} \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon_{0}} - \frac{1}{\varepsilon}\right)$$
(2.8)

(*r*₀:トラップの半径, *ε*₀, *ε*:誘電率)

(b)*P*(*R*)と△*W*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。

(1)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 △*W*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 * 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。 $\frac{1}{2}$ @D(@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⁴⁰

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

(△E はトラップ・エネルギーWp 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。

従って導電率のは

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

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

となり、ポテンシャル井戸を半導体だと考えると、

$$\sigma = \frac{2(2\pi m kT)^{\frac{3}{2}}}{h^2} \cdot (\nu a^2 e^2)$$

$$/kT) exp(-\frac{E_c + \Delta E - \zeta}{kT})$$
(2.13)

が得られる。但し, く: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△Eというエネルギーを越える ことであるが、等価的に $E_{c}+ \Delta E$ を 新しい伝導帯から△ E だけ低いところ に浅いトラップが存在すると考えると 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2.7 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⁵⁵ように、自由荷電担体の定常状態擬フェルミ準位く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

 $I = I_0 F$ (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。 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,

 $I_0 = \epsilon \epsilon_0 \ \mu V^2 \delta$



図2.8 高分子材料に対する単純化したエ ルギー図

(2.15)

$$J = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \ \mu V^2}{d^3} \cdot F \tag{2.17}$$

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::捕獲電子濃度)が得られる。

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 θ =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⁶⁹。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。 およびトラップが全て埋まる電圧 V_{TFL} は

$$V_{\epsilon} = \frac{e a^{2}}{2 \epsilon} n \qquad (2.19)$$

$$V_{TFL} = \frac{e a^{2}}{2 \epsilon} N_{\epsilon} \qquad (2.20)$$

で与えられる。VIFL からトラップ濃度、V。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 fieldassisted 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 ージカと金属ー絶縁体界面の電界との 相互作用によって金属ー絶縁体間障壁 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 \triangle ¢とすれば、Poole–Frenkel 効果で は

$$\Delta \phi_{PF} = \left(\frac{e^{3}}{\pi \epsilon_{0} \epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{1}{2}} \equiv \beta_{P} F^{\frac{1}{2}}$$

(2.21)

Schottky 効果では

$$\Delta \phi_{S} = \beta_{S} F^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \beta_{P} F^{\frac{1}{2}}$$

(2.22)

(但しF:電界強度)導電率の形はそれぞれ



イルド則の合致する。
 V。: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

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

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

$$(2.23)$$

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 bulklimitedのとき、Schottky 導電率は electrode-limited のときのもので ある。

(1) 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。

$$(E_{c}-E_{t}) = (E_{c}-E_{t})_{0} -\beta_{P}\sqrt{F}$$

$$(2.24)$$

$$n = N_{c} \exp\left(-\frac{E_{c}-\zeta}{kT}\right)(2.25)$$

$$n_{i} = \frac{N_{i}}{1 + exp\left(\frac{E_{i} - \zeta}{kT}\right)} (2.26)$$

 $N_D \Rightarrow n_i$ (2.27) ($E_c - E_i$), ($E_c - E_i$), : 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_i : トラップに存在する電子濃度, N_i : トラップ濃度, N_D : ドナー濃度

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

$$\left(-\frac{E_c-E_t}{kT}\right) exp\left(\beta_p F^{\frac{1}{2}}/kT\right)$$

(ロ) 深いドナーと浅いトラップからなる場合

Np≫ Nt のとき	$S = E_0 + \hbar T ln(N_0 / N_t)$
No~Ntのとき	$\mathcal{Z} = \mathcal{E}_{D} + \mathbf{k} T \ell_n \left(\frac{N_D - N_t}{N_t} \right); N_D > N_t$
	$\mathcal{G} = E_t + \mathbf{k} T \ell n \left(\frac{N_t}{N_t - N_o} \right)^{j} N_b < N_t$
Nt≫ Noのとき	$\mathcal{I} = E_t - \mathbf{k} T \ell_n (N_t / N_o)$
図 2.11 浅い	ッドナーと痒いトラ プがキュ

図 2・11 (XV)ト テーと床いトフップがある 場合のエネルギー・ダイヤグラム



 $No \gg Nt \sigma \chi dt = S = E_0 + dt l_n (No/Nt)$

 $N_D \simeq N_t \mathcal{O} \ \Sigma = \frac{1}{2} \left(E_D^{\dagger} E_t \right) - \frac{1}{2} \frac{h}{h} T \ell_n N_t \ell_{N_D}$

 $N_0 \ll N_t o \Sigma = E_D - \mathcal{E}T \cdot \mathcal{I}_n(N_t / N_D)$

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 ャグラム

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 $\sigma_{P} = e\mu N_{c} \sqrt{\frac{N_{D}}{N_{c}}} exp\left(\frac{E_{c} - (E_{D} + E_{i})/2}{kT}\right) exp\left(\beta_{p}F^{\frac{1}{2}}/2 kT\right) \qquad (2.29)$ トラップがなくて深いドナーだけの場合は

$$\sigma_{P} = e \mu \sqrt{N_{c} N_{D}} exp \left(-\frac{E_{c} - E_{D}}{2kT} \right) exp \left(\beta F^{\frac{1}{2}} / 2 kT \right)$$
(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

ポ	リカー	ボネ		ŀ				
商品名及	び処理	条件			厚	さ		
マクロホールKG ⁽¹⁾ (40	ミクロン	_					
" (40	ミクロン					
マクロホール $G^{(2)}$ (40	ミクロン					
" (40	ミクロン					
パンライト非延伸 ⁽³⁾ (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			
" (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・ クス(g/	インデッ 10min)	分子量	軟化点 (C)		
シ _ヨ ーレックス 5008	$\begin{array}{c} 20\\ 40 \end{array}$	0. 950	0.	8	8.0×10⁴	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 N eo 23 H	36	0. 923	3.	2		91		
ユカロン EF - 30	35	0. 920	1.	0				

表2.3 試料表

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 5mm ダ 又は 10mm ダ 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。

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 を用いた。それ ぞれの試料に真空度 0.1mmHg 中で電 子線を 10 Mrad 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 熱電対 定からマクロホールK 温度制御 装置へ Gの結晶化度はマクロ mm ス[60 ケ[40 ル[20 0 ホールの約8倍,パン ライトの約 25 倍であ る。 電子線 10 Mrad程 度の照射では結晶化度







-88-



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 100 Mrad 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。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 ベ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 100 Mrad 照射後そのまま真 空中で110 C 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 100 Mrad 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。

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。1000~3000 V 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、電界に対してブロットしたのが 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、電流密度一電界特性(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°C)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°C)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)



特性 (温度効果)

4

(電子線照射効果)

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) のボ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ビロンについては、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。

ボ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[®] 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種の準位が重要を働きをしている。

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。



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 10⁷ 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 10⁴, 10⁵, 10⁶ 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

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)		
104	6.4×10^{13}	8.5×10^{13}		
105	6. 4×10^{14}	8.5×10^{14}		
108	6.4×10^{15}	8.5×10^{15}		

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。

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, 低係 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。

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^{-e}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°C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。

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2.29 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 °C 以下では10⁵ 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 °C において、 電界10⁴ 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 10 Mrad 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、100 Mrad 照射では 10^s 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^s 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2.33 ポリエチレンの導電率に対する 電子線照射効果

-97-

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、10 Mrad 照射 すると 0.34 eV となり、さらに照射して 100 Mrad 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 °C 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。
- (v) 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。

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





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

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、ボ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 F 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







ホール KG 非照射)

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(パルス市 200 / asec)を印加して、漏洩電流(伝導電流)を測定し





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。

ポリェチレンについての $(J/F) - \sqrt{F}$ 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 $^{\circ}$ 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。

ポリエチレンでは、電子線照射によって、低電界



図2.44 パルス電圧印加による (J/F) -√F特性 (パンライト205ミクロ ン厚)

-101 -



図2.47 100Mrad 照射ポリエチレン の(J/F)-√F特性



図2.46 (J/F)-√F特性 (ポリエチレン10Mrad 照射)



図2.48 マイカの(J/F)-√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)−√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)-√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
$$(\beta_{p/2}k)$$
 (1/T) =
0.435 (β_{s}/k) (1/T)
 $\varepsilon^{*} = 2.90$



- 図2.50 log(J/F)-√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) $\varepsilon^* = 2.90$

-103-

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、スローブの絶対値がほぼ 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 F² 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^{-½} m^½)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2.52 log(J/F)-√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 $(\beta_P/k)(1/T)$
- (2) 0.435 $(\beta_{P}/2k)(1/T)$ = 0.435 $(\beta_{s}/k)(1/T)$ $\varepsilon^{*}= 2.90$

-104-

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。

2.7.3 導電率の活性エネルギー

低電界での導電率を

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

高電界での導電率を

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

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

 $\triangle E_2 > \triangle E_1$

(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)	<i>パンラ</i> 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)
$\triangle E_1$	0. 48 eV	0. 28 eV	0.35 eV	0. 29 eV	0.30 eV	0. 72 eV	0.40 eV
$\triangle E_2$	0. 49 eV	0. 95 e V	0. 74 eV	0.46 eV	0. 66 eV	0.80 eV	0. 59 eV

照射----10Mrad

 $\sigma = \sigma_{o} exp(-\frac{\Delta E_{1}}{kT})$ 低電界でオームの法則に従っている場合

$$\sigma = \sigma^* exp(-rac{\Delta E_z}{kT}) exp(eta F^{rak{k}}/kT)$$
 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)



+ 高電界におけるユピののムデ(V-2,m2) 4 3 4 4 ポリエチレン(ショーレックス 5008) o 非照射 -(×) • IOMrad 照射 マイカ ۵ (参考) 0 0 2.6 2.8 3.0 3.2 34 ×10-3 1/ (°K-1) -----

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) ($\varepsilon^* = 2.30$)

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。



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。

- (1) 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) $\triangle E_2 > \triangle E_1$
- (f) 浅いトラップと深いドナーが存在する場合($E_i > \zeta > E_D$ とする)

$$n = N_{c} \exp\left(-\frac{E_{c}-\zeta}{kT}\right)$$

$$n_{t} = N_{t} \exp\left(-\frac{E_{t}-\zeta}{kT}\right)$$

$$n_{p} = \frac{N_{p}}{1 + \exp\left(\frac{E_{p}-\zeta}{kT}\right)}$$

$$N_{r} = n_{r} + n_{r} + n_{r}$$

$$(2.34)$$

 $N_D = n_D + n_i + n$

 $n_D+n_i \gg n$ として、 $n \in n_D+n_i$ に対して省略すると、 $D_x n \in$ 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

$$n = N_{c} \left(\frac{N_{D}}{N_{i}} \right) exp \left(-\frac{E_{c} - (E_{i} + E_{D})/2}{kT} \right) \quad (2.35)$$

となる。深いドナーが Poole-Frenkel 効果にあずかるとすれば,

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

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

但し α は injection level である。($\alpha \equiv n_1 / N_1$, n_1 :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

$$\zeta = \frac{E_{\iota} + E_D}{2} - kT \, \ln \frac{N_D}{N_{\iota}} \tag{2.38}$$

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_i > くとする)

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

$$N_D = n + n_{\iota}$$
 (2.39)

高電界では

$$\alpha N_{\iota} = n + n_{\iota} \qquad (2.40)$$

でなければならない。従って低電界では,

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

高電界ではまず

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

が得られるので、 $\alpha N_i \gg n$ とすると

$$\sigma = e \mu \sqrt{\alpha N_{\iota} N_{c}} exp \left(-\frac{E_{c} - E_{\iota}}{2kT} \right) exp \left(\beta_{P} F^{\frac{1}{2}} / 2kT \right) \quad (2.43)$$

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。スローブに関しては、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

$$\alpha = \alpha_{o} exp \left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$
(2.44)

という仮定をすると

$$\Delta E > (E_c - E_t) \tag{2.45}$$

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性にして、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言える。

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., <u>134</u> (1964) A1416
- (3) C.G.Kuper, Phys.Rev., <u>150</u> (1966) 189
- (4) W.A.Little, J.Poly.Sci., <u>C17</u> (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., <u>C17</u> (1967) 41
- (9) W.L.McCubbin, J.Chem. Phys., <u>43</u> (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
- 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., <u>16</u> (1965) 1449
- (21) W.G.Trodden, Brit.J.A.P., <u>18</u> (1967) 401
- (22) R.H.Bube, J.A.P., <u>32</u> (1961) 1621
- (23) A.Rose, RCA.Rev., 12 (1951) 362
- (24) R.H.Bube, W.M.Grove and R.K.Murchison, J.A.P., <u>38</u> (1967) 3515
- (25) M.A.Nicolet, J.A.P., 37 (1966) 4224
- (26) R.M.Frank and J.G.Simmons, J.A.P., <u>38</u> (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, <u>181</u> (1958) 693
- (34) J. Lyndmayer, IEEE Trans. CP11 (1964) 212
- (35) J. Lyndmayer, J.A.P., <u>36</u> (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, <u>5</u> (1967) 205
- (39) J.O. Williams, G.A. Cox and J.M. Thomas, J. Phys. Chem., <u>71</u> (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 $1 \sim 2 eV$ 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 Δ 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⁾。($I \propto R^{\Delta}$, I:誘起電流に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⁾⁰⁰ 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⁽¹⁰⁾ 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。Ebeoglu¹² 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 なよび 0.5 eV の碟さのトラップはそれぞれ結晶領域,無定形領域な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⁰³ 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⁰⁴ に 及んでトラップの存在はさらに明白となった。Coppage¹⁰³ 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⁰⁶ の n-p-n 多層構造をもつ電 流源を考えて考察した^{070,000} 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^{®®} および Compton 6^{®®} が報告している。前者は5×10^{-*} 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 1.6×10³⁵ cm^{-*} 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2×10⁵ 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。²⁰⁰ 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。。 n-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 ($\Delta < 1$, $I \propto R^{\Delta}$)の説明のために、指数函 数的分布を導入し、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。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。Bube ら も熱刺激電流⁽⁹⁰⁰⁾、光電流滅衰曲線⁽⁰⁾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⁽³⁰⁾。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ムは 0.5 ~ 1 の間の値をとり得ることを Yahagi は示し ている⁽³⁾。

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 -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。

ボ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ボ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。

321 -種類の再結合中心がある場合

(n,p>n,pr)[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、

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

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

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、でn,
 マ_p:電子及び正孔の寿命, n,, p,:
 再結合中心に存在する電子及び正孔濃度,
 sn, sp: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,,p,)〔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。

$$\tau_{n} = \tau_{p} = \frac{1}{n_{r} v s_{p}} = \frac{1}{N_{r} v (s_{p} s_{n} / (s_{n} + s_{p}))}$$
(2.49)

$$=\frac{1}{N_r v s_n} (s_n \ll s_p \quad \mathcal{O} \succeq \mathfrak{E}) \tag{2.50}$$



図2.55 一種類の再結合中心がある場合 〔弱い光〕



図2.56 一種類の再結合中心がある場合 (強い光)

又は

$$=\frac{1}{N_r v s_p} (s_p \ll s_n \mathcal{O} \succeq \mathfrak{E})$$

3.2.3 再結合中心とトラップがある場合

 (n+n_i, p+p_i < 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ャの寿命と等し くない。すなわち電子の場合, (2.51)



図2.57 再結合中心とトラップが ある場合

 $\tau_{on} = (1 + \frac{n_i}{n_i}) \tau_n$ (2.52)

ron:電子励起の応答時間, n::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 $n_* \gg n$ の 場合を考えると exp { $(E_e - E_i) / kT$ } 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 μ sec 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 m μ sec 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, p+p, >n, p,)〔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

$$\tau_{on} = \tau_n \left(1 + \frac{n_d}{n} \right)$$
 (3.53)

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

となり、光強度に無関係である。

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

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

但し,

$$K \equiv (N_{\iota}/N_{c}) exp(\frac{E_{c}-E_{\iota n}}{kT})$$

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。

3.2.6 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)とのモデルの場合,光電流や応答時間は温度に不感である。 3.2.q $I_{p} \propto R^{\Delta}$ ($\frac{1}{2} \leq \Delta \leq 1$)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

$$N_{i}(E) = A exp(-\frac{E_{c}-E_{i}}{kT_{1}}) \quad (2.57)$$

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

$$n = \left(\frac{f N_c^{T/T_c}}{{}_k T_1 \; A v \, s_n}\right)^{T_1 \vee (T+T_1)} \quad (2.59)$$

が得られる。 $r_1 \ge r$ であるから;指数は $0.5 \ge 1 \ge 0$ 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。

$$\frac{dn}{dt} = f - an(n + n_t) + bn_t - cn(N_t - n_t)$$
 (2.40)

が成立する。

 $cn_i \gg b \gg cn$ のとき $n \propto f^{5}$ 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 Δ 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; 状態の濃度と捕獲断面積が p, 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,) 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 $(I_p \propto R^{\bigtriangleup}, \bigtriangleup > 1)$

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 Δ 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。

spralinear photoconductor において sensitizing center (class I)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



 図2.58 Supral inear ity 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

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



図2.59 試料の電極構成

ノン・ランプを使用するときは、フィルターで、6900Å 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10⁻⁶mmHg の真空中で 行なった。

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 M eV 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

-121-

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 ほど大きぐ生じるらしい。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 電流のビ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



図2.60 光励起電流と温度および電子線 吸収量の関係



図Z・OI 日巴九魚別時の九亀加心谷夜形 (A) 非照射ポリエチレン (B) 10 Mrad 電子線照射 (C) 100 Mrad 電子線照射

る。光励起を繰返すと第2のハンフは減少するが、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。光電流一光 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。照射ボ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 度は怪ぼ同一である。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°C 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2.66 光電流-電圧特性

図2.67 (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%のところの時間をひとした。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2.69
 光電流の2つの要素の比
 I₁: 時定数 20 秒で増大する光
 電流
 I₂: 時定数 130 秒で増大する光

電流

-125-

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-R69 を一枚用いた。6900A 以下





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ク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 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2.15 30 Mrad 無射ボリエテレンル電池心合波形(クモノン元 6900 A^o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 した時の滅衰曲線には、小さなハンブが常にみられる。図2.75 に示す場合には、光停止後、6秒 と 24 秒附近に2つのハンブがみられ、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、そのハンブ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2.77 100 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ボ 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, supral inear 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



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2.82 非照射ポリエチレンの暗電 流及び光電流の電界依存性

-131-



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

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2.86 非照射ポリエチレンの暗電 流及び光電流の電界依存性



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 50 Mrad 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、 $\mathbf{R} - \mathbf{C} - \mathbf{O} - \mathbf{R}$ の吸収が



曝した試料の光電流及び暗電流 の時間特性



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。

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。

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

-135-

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2.93,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。

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

3.5.6 他の材料の光電流





図2.93 スミカセンの光電 流及び暗電流の電 界依存性

→ 電券 強度 (V/cm)
図2.94 ミラソンの光電
流及び暗電流の
電界依存性



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



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。

ボリェ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。
- (1) 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で述べたよりに,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。

光電流の温度依存性, supral inearity, 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、 $E_1 \ge E_3$ 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。
- (n) 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。
- (1) 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

-140-

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・ダイヤクラムを提案した。 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., <u>36</u> (1964) 1042
- (3) K. Hiroike, Phys. Rev., <u>138</u> (1965) A422
- 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., <u>A2</u> (1964) 4097
- (7) Ф. Ф. Код жесплров, Ф. И. Коломойцев & А.Я. Якунин,
 - Извесмия Выссмих Учевнысх Зоведений Физика 162 (1964)142
- (8) J.H.Simpson, Proc. Roy. Soc., <u>A63</u> (1950) 86
- (9) A. Charlesby & R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., <u>A271</u> (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, <u>18</u> (1963) 1103
- (12) D. B. Ebeoglu, Am. Soc. Testing Mats., <u>65</u> (1965) 777
- (13) K. Yahagi & K. Shinohara, J. A. P., 37 (1966) 316
- (14) W.A. Hartman & H. L. Armstrong, J.A. P., <u>38</u> (1967) 2393
- (15) F.N. Coppage & R.G. Kepler, IEEE Trans. NS13 (1966) 127
- (16) J.C.Slater, Phys. Rev., <u>103</u> (1956) 1631
- (17) H. J. Wintle & A. Charlesby, Photochem. Photobiology, <u>1</u> (1962) 23
- (18) H.J.Wintle, ibid., <u>3</u> (1964) 249
- (19) H. J. Wintle, ibid., <u>4</u> (1965) 803
- (20) L.K. Monteith, J.A.P., <u>37</u> (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., <u>36</u> (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., <u>12</u> (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., <u>32</u> (1961) 1621
- (30) F. Cardon & R. H. Bube, J. A. P., <u>35</u> (1964) 3344
- (31) H. B. DeVore, RCA Rev., 20 (1959) 79
- (32) R.H. Bube, W.M. Grove & R.K. Murcison, J.A.P., <u>38</u> (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徴視的 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 質の徴視的な状態の変化を表わしていることになる。その徴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

-145-

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,プチル,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、 *e*, tan *d* 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つの観点からおとなわれている。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⁵⁰⁰。 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一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 °C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⁽⁰⁾ および犬石ら⁽¹⁾ 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 Griač¹³ 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⁶⁰ 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 Riddlestone⁴⁰ 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 Frisco⁴⁵ 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⁴⁰ 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⁶⁰⁴⁰⁰⁷ 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¹⁰⁸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°C 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⁽¹⁰⁾ 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、数少ないけれども大石ら⁽¹¹⁾, Lawson⁽²⁰⁾ お よび田中ら⁽⁵⁾²⁰⁾ 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²⁰²³を Fröhlich²⁴⁴ 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。

(1) 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

-147-

壊電界が上昇する。

(中) 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一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

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,インバルスなど)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。

(1) 電界放出, ツェナー放出, ショットキー放出による破壊

10°~10′ 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°~10′ 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。

(~) 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 絶縁破壞理論結果

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りエネルギー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_o :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。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。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。

$$F_{c} \simeq \begin{cases} 0.30 \frac{\hbar N^{\frac{1}{2}}}{m\mu (\mathcal{B})} \left(\frac{T_{o}}{\mathcal{B}}\right)^{\frac{1}{2}} (T_{o} \gg \mathcal{B} \mathcal{O} \succeq \mathfrak{E}) \\ \\ 0.14 \frac{\hbar N^{\frac{1}{2}}}{m\mu (\mathcal{B})} (T_{o} \ll \mathcal{B} \mathcal{O} \succeq \mathfrak{E}) \end{cases}$$

ただし, 2 $\pi h = h$: ブランク定数,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)

Fröhl ich 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

 $kT \circ \ll \bigtriangleup V \ll W$

すなわち

 $n \ll n_s \ll n_D$

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

 $F_c \propto exp (\Delta V / 2 k T_o)$

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。⁵⁰⁷ これは 40 世代理論という。

$$F_{c} = \frac{H}{\ln\left(\frac{d}{40\,\lambda}\right)}$$

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

$$F_{\rm c} = \frac{2 \times 10^{-\rm s}}{\sqrt{\varepsilon^{\rm s}}} \sqrt{Y} \quad MV / \rm cm$$

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 14mm¢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。

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



図2.100 50 KV 方形波パルス発生器回路



図2.101 高エネルギー電子線照射用セル

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。

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。

-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



図2.103 ポリエチレン絶縁破壊の結晶化度効果

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。Chapman¹⁵ 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,方形波ベ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

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-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-致している。

た。高密度ポリエチレンでは

試料 周囲媒質 高密度P.E シリコーン油 高密度PF キシレン 低密度 P.E シリコーン油 10 低密度P.E キシレン 絶縁破壊電界(MV/cm) 8 6 4 2 0 120 160 -40 -80 0 40 80 温度(°C) . 図2.104 絶縁破壊の周囲媒質効果 高密度ポリエチレン(結晶化度70%常温) 10 低密度ポリエチレン(結晶化度40%常温)



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 10 Mrad, 100 Mrad と増大すると共に直流絶縁破壊値が増大し,0 $^{\circ}$ C ~ 110 $^{\circ}$ C 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°C以上

の高温領域では 100 Mrad と非照射, 10 Mrad 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ざ 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、



-154-







図2.109 直流破壊電界の試料厚の効果

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°C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 2.112 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°G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2113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



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。

同様の実験をユービ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と 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。

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^{⁶⁰},高密度ポリエチ

4.6.1 高分子の融点付近の絶縁破壊

ポリエチレン及びボ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 Charlesby⁰⁰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



破壊値の比較

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。

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³³³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 Frisco¹⁶⁹ 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

-158-

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[°]O以上, ポリカーボネートでは 70[°]C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。との温 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



図2.118 温度の逆数と破壊電圧の関係

壊値が大きくなって, 100 Mrad 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,低温側で平坦からすこし傾斜をもつように なる。曲線のスローブ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 ⁶⁰⁰ 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,

$$\frac{1}{kT_o} - \frac{1}{kT} \simeq \frac{1}{\triangle V}$$

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。

$J = \frac{\varepsilon \varepsilon_o \mu V^2}{d^3} \Theta = \frac{\varepsilon \varepsilon_o \mu F^2}{d} \Theta$

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ブロットしたのが図 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

$$t = \frac{\left(2 \, m \, I\right)^{\frac{1}{2}}}{e \, F}$$

で与えられるので、 m=9.11 $\times 10^{-sakg}$, I = 7 eV(禁止 帯のエネルギー巾), F=5× 10⁸ V/cm を用いると, t = 2×10⁻¹²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,

 $40 \lambda = 1.1 \times 10^4 \text{ Å}$

から、 $\lambda = 275 \text{ Å}$ が得られる。

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, 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

$$\mu = \frac{e \lambda}{\sqrt{2 m I}}$$

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





200

おける電子の易動度である。Mc Cubbin[™]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

 $V_B = Ad^n$ (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 Al2Os の実験データ²⁰⁰ の一部を 図 2.120 に破線で示す。NaCl は単結晶、Al2Os 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 Partridge¹⁰⁰ (0.2 eV,熱螢光)や Meyer⁰⁰⁰ (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 Partridge⁶⁹
 (0.5 eV) Fowler⁶⁸ (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

伝導帯

----- 0.2eV k7.7° ----- 0.5eV k7.7° ----- 1.4eV Kt-

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 300Å, 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、Frohlich 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, <u>96</u> (1949) Part I, 37
- (9) H.W. Moll & W.S. LeFevre, Ind. Eng. Chem., 40 (1948) 2172
- (10) Y.Inuishi, J.Phys.Soc.Japan, <u>12</u> (1956) 1299
- (11) 天川, 犬石, 森内, 電学誌, 84(1964)129
- (12) R.A.Fava, Proc.IEE, <u>112</u> (1965) 819
- (13) J.Artbauer & J.Griac, Proc.IEE, <u>112</u> (1965) 817
- (14) H.G.Riddlestone, Proc. IEE, <u>100</u> (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., <u>67</u> (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 Photoconductivity 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, [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。ボ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、5×10⁴ 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-Frenke! 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 σ-√F 特性でのスローブ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、スローブ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、スローブ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、スローブ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200µsec)を印加して、導電電流を測定したが、スローブに関しては、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。
- (1) 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 cm²/V. 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 Frohlich 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。

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。

発表論文

- 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. <u>19</u> (1964) 167
- (3) Hall Effect Measurement of Radiation Effect on P-type Silicon.
 J. J. Appl. Phys. <u>4</u> (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. <u>6</u> (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 ル 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 Λ6 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 Λ6 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 Λ6 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 M6 67092(1968)

学会報告	
(1) 線照射 Si に生ずる再結合中心準位とそのアニ	<i>n</i>
昭和 37 年電気四学会連合大会	昭和 37 🗲 4 月
(2) ホール効果による Si の放射線(r-ray)損傷	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	8 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)	\backslash
昭和 40 年富気四学会連合大会	昭和 40 年 4 月
(10) ポリエチレノ薄膜の電気的性質	\backslash
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	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)	r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(r-ray)損傷と焼	毛鈍効果
	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	気伝導及び維	色縁破壊
	第 22 回絶縁劣化研究懇談会(電力中程	所主催)	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(電力中码	所主催)	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

(L1)	ポリエチレンの尤魚射電流		
	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(電力中研注	三催)	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專門委員会		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



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 Co[®]からのガンマ線照射方法の1つとして, 村図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・カブセルに入っている。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 r_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

 $n_i = 2 N_i \left(1 + exp \left\{ \left(E_i - \zeta \right) \middle/_k T \right\} \right)^{-1}$

(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

 $n_i = N_i \left(1 + exp \left\{ (E_i - \zeta) / T \right\} \right)^{-1}$

(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

$$n_i = N_i \left(1 + \frac{1}{2} exp \left\{ (E_i - \zeta) \nearrow_k T \right\} \right)^{-1}$$

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。Ti は

$$r_i = \frac{20$$
 状態の統計的重み
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。 ■族、V族の不純物の場合にもかなり複雑である。 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,

$$n_i = N_i \{ 1 + \Gamma_i exp \{ (\varepsilon_i - \zeta) / T \} \}^{-1}$$

 $\Gamma_i = \gamma_i \tau$, $\tau = exp(\alpha/k)$

が得られる。 てのことを 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。

$$\alpha = \frac{1}{2} N_c exp \left(-\frac{E_c - E_D}{kT} \right) \quad \& \text{LT}$$

$$n^2 + \alpha n - \alpha N_D = 0$$

 $m_n^*/m = 0.45$, $E_c - E_D = 0.05 \ eV$, $T = 90 \ K$ とすると

$$N_c = 1.25 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$$

 $\alpha = 1.04 \times 10^{15}$ cm⁻³

 $N_D = 10^{12} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ であるから $n \Rightarrow N_D$ 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

$$N_D = n + n_1$$

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

$$n_1 = \frac{N_1}{1 + \tau_1 \ exp\left(\frac{E_c - \zeta}{kT}\right)}$$

が常温において成立する。

付録2.1

ポリエチレシ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

$$n_i = \sqrt{N_c N_V} exp \left(-\frac{E_G}{2 kT}\right)$$

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_c : 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 %, $E_c = 7 eV$ 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、

 $S = k (H) / (6 \pi^2 N)^{\frac{1}{2}}$

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 @= 200 °K が得られる。 Nはポリエチレンの単ーセルを 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1.3 達研ホット・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 S i 29	4.67 %	0,28 barns	
14Si 30	3.05 %	0.40 barns	
	Effective Neutron Cross Section		
	of Silicon 99.1 \times 10 ⁻³ barns		

付録 1.7 放射線線量単位について

Evan S = \$70 7127 (28)(29) = 232, röntgenの定義 Burto 友用

A röntgen is defined as the amount of X- or X-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 X 109 ion pairs per cubic centi-In denser materials the ionization and energy libera meter. ation per unit volume is greater that the above by the ration 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 X-rays, 1 rontgen consists of 1.9 X 10⁹ photons/cm².

1962年の International Commission on Radiological Units and Measurements o Report (National Bureau of Standard Handbook 84 として刊行)のうち röntgen と curie に対する語論は以下のかくてある。

(1) röntgen IF 照射(exposure)。学位上に定要すれた.

l röntgen = 2.85 X 10⁻⁴ coulomb/kg. そに標章(dose) 防用語了吸收能量 (absorbed dose)の外に限定工作ることになった。 (2) curie はよっはいら放射能の強さ(魔女年)の単位として使用えいるニヒになった。 孝文では Co⁶⁰ からえるガンス録 1 rö E 2 X 10⁹ photons/cm² とこと計算した。

中性子照射

沖住子照射ではかひという単位も使用する。 それは単位面積を通過した中任子の総数でうる。 シリコンイ中リエラ捕獲断面積は(すえ」1に示すれく99.1×103 barns となる、

又、I.C.R.U.M.の1962年のレポートの話論の1部2-,非局電粒子いよいて照射てしに爆重の単 位領電について着電料子に与えられた道家コネルギーを気わす量として Kerma デ 採用されたし述べて いる。(中国に使用ていた利国御袋、緑色、大ろろ)

付録 1.6 (フマミ)

$$n_i^2 - \{N_i - N_p - N_e \exp(-\frac{E_e - E_i}{kT})\}n_i - N_i N_p = 0$$

 $N_p = 8.40 \times 10^{13}, N_i = 1.72 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$
 $(E_e - E_i)/kT = 1.97 \times 10^3$
 $n_i = 6 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$
従って $N_i \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, order の時ですう $E_e - 0.17 \text{ eV}$ の単位にはほとんど 解離にて
3.