The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊に関する研究
Author(s)	天川, 清士
Citation	大阪大学, 1973, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1961
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊に関する研究

天　川　清　士

大阪大学

論　文　目　録

報告番号・乙第1248号　　天川　清士

主論文　ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊に関する研究

（主論文のうち印刷公表のもの）

1. ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊

電気学会雑誌84巻1号

昭和39年1月20日

1. ポリエチレンの絶縁破壊に及ぼす酸化の効果

姫路工業大学研究報告

21巻－A

昭和43年10月10日

（主論文のうち未公表のもの）

1. Charge Storage and Thermally-Stimulated Current in Oxidized and Nonoxidized Polyethylene

（酸化および未酸化ポリエチレンにおける電荷蓄積と熱刺激電流）

原稿11枚

Journal of Electrochemical Society　投稿中

1. 酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流

原稿50枚

電気学会雑誌

投稿中

1. Electric Breakdown of Oxidized Polyethylene in Low-Temperature Region

（低温領域における酸化ポリエチレンの絶縁破壊）

原稿 7枚

Japanese Journal of Applied Physics

投稿中

1. 酸化ポリエチレンの高温領域における電気伝導と絶縁破壊

原稿 49 枚

電気学会雑誌

投稿中

寄稿受付番号
48-5

御寄稿下さいました下記原稿本日正に落手致しました。
つきましては，近く開催の論文委員会に付議致します。
右とりあえず御通知かたがた御挨拶申し上げます。
（なお，貴稿に関するお問合せ等には受付番号を記して下さい。）

記

酸化ポリエチレンの高湿領域における電気伝導と絶縁破壊

昭和48年1月8日

東京都千代田区有楽町1-11
電気学会 編修理事

原稿受付番号
47-249

御寄稿下さいました下記原稿本日正に落手致しました。
つきましては，近く開催の論文委員会に付議致します。
右とりあえず御通知かたがた御挨拶申し上げます。
（なお，貴稿に関するお問合せ等には受付番号を記して下さい。）

記

酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流

昭和47年10月31日

東京都千代田区有楽町1の11
電気学会　編修理事

No. S7d20

審議の結果は、追つて通知いたします
連絡は必ず受理番号と著者名でお願いいたします

JJAP編集部

① Title:

Electric Breakdown of Oxidized Polyethylene in Low-Temperature Region

by:

Kiyoshi AMAKAWA and Yoshio INUISHI

pages: 7. (図 写真 表を含む原稿全体の枚数)

② ヘッディング (50ストローク以内)

Electric Breakdown of Polyethylene

③ ~~Full paper~~ Short note (不要の方を消す)

受理日	47.12.28	最終結果	

④ 氏名 (漢字で全著者名を書き 連絡責任者の氏名の左肩に○印をつけ 各自署名のこと)

会員番号	応用物理学会	日本物理学会	氏名	署名
	No.9813.		○天川清士	
	No.5284.		犬石嘉雄	

⑤ 研究場所 名称 姫路工業大学 所属部課 学部 学科名 電気工学教室 姫路市書写2167. (0792) 66-166 (代)

⑥ 貴稿が投稿規定に従っているかどうか「投稿の手引」を参照してチェックずみのものに×印をおつけ下さい

- ☒ 裏のすけてみえない用紙に 1行おきに (できればパイカで) タイプしてありますか.
- ☒ Full paper の Synopsis は 65ストローク×13行以内ですか.
- ☒ Short note は表題 著者名 所属を除いて 65ストローク×73行以内ですか.
  (数式は2行 分数式は3行に数え図も含む)
- ☒ 文字の指定はすみましたか.
- ☒ 図の挿入個所が本文中に指定してありますか.
- ☒ 図の縮尺は指定してありますか.
- ☒ 図は一枚毎に氏名が書いてありますか.
- ☒ 図はコピーがついていますか (文字等の墨入れがされてない場合)
- ☒ Reference の書き方は「投稿の手引」に従っていますか。
- ☒ 各原稿用紙に通し番号を記入してありますか.
- ☒ ヘッディングは原稿の第1ページの上段に指定してありますか.
- ☒ この論文の主題が裏面の項目のどれに相当するかをチェックしてありますか.

編集委員会における英文のチェック
A
B
C

⑦ 自宅住所 670-□□ 姫路市八代宮前町870の4番地.

電話番号 (0792) 89-1341.

⑧ 連絡場所 (郵便物に添付しますので 郵便番号 宛名 名称 所属を正確に書いて下さい)

連絡責任者

電話番号 (0792) 66-1661 (代) (内線 44)

671-22

姫路市書写 2167.
姫路工業大学電気工学教室
天川清士 様

JJAP投稿票

①②の欄は必ずタイプして下さい 太枠内は記入しないで下さい

ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊に関する研究

天　川　清　士

（内　容　梗　概）

本論文は著者が昭和３６年度および昭和４６年度に大阪大学工学部に内地留学中において、ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊に関して行なつた研究成果、および姫路工業大学において進めて来た研究成果の一部とをまととめたものである。

論文は５章および謝辞から成っている。以下各章ごとに順を追つてその内容の梗概を述べる。

第１章　序　論

本章では主として高分子物質の電気絶縁材料として占める地位およびその重要性について述べた。さらに高分子物質が電気工学にあるいは物性解明の理論面において有する諸問題について概観し、その問題点の解明がいかに重要であるかを述べることによつて、本論文の目的と意義を明らかにした。

第２章　ポリエチレンの電気伝導

本章では高分子絶縁材料の比較的高電界における電気伝導の機構を明らかにする目的で、ポリエチレンを用いて、電子線照射および酸化と電気伝

導との関係を調べた。

一般にポリエチレンの電流対印加電圧特性は低い印加電圧から、オーム則領域、空間電荷制限電流領域、および電流急増領域に分けられる。電子線照射によって比較的深いトラップが主として結晶領域中に導入され導電率は低下する。酸化によつてポリエチレンに比較的浅いトラップが導入される。片面酸化ポリエチレンの電流対電圧特性に明らかな極性効果が認められ、このことから酸化によつて導入されたトラップは電子トラップであると結論された。

高電界における電流急増領域はPoole−Frenkel 型電子伝導が行なわれる領域であると結論された。

第3章　酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流

直流高電圧で荷電された酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流を120°Kから300°K の温度領域において観測した。この熱刺激電流は不純物イオンあるいは双極子に起因するものではなく、10^5 V/cm 以上の高電界において電極から電子が注入されトラップに捕えられたこの注入電子に起因するものであることを明らかにした。酸化によつて熱刺激電流は増大しトラップが導入されることが確認された。ポリエチレンの熱刺激電流の解析の結果4種のトラップの存在を明らかにした。各トラップの伝導帯からのエネルギー深さは、高密度ポリエチレンに対して0.09，0.17，0.35および0.62 eV；低密度ポリエチレンに対して0.11，0.3および0.75 eV　と求められた。

酸化ポリエチレンの熱刺激電流の全電荷量すなわちトラップ濃度とカル

ボニル基濃度およびニトロ基濃度との関係を調べ、酸化によつて導入されたカルボニル基およびニトロ基がそれぞれ電子トラップの一つとして作用することを推論した。

第4章　ポリエチレンの絶縁破壊

ポリエチレンの方形波パルス電圧による絶縁破壊の特性は、著者らの実験結果から、－200℃から－65℃までの破壊強度の温度依存性がない領域、－65℃から軟化温度までの破壊強度が温度上昇とともにゆつくり減少する領域、および融点付近の破壊強度が急減する領域に分けることができる。直流破壊の場合には、さらに－20℃付近における破壊強度急減領域が付加される。

低温領域では、破壊強度の試料厚さ依存性が認められないこと、および電子トラップの導入されたポリエチレンの破壊強度が増加することなどから真性絶縁破壊が生じていると結論した。直流破壊強度はパルス破壊強度にくらべて結晶化度の小さいもの、欠陥の多いものほど大きい。
これは注入電子がトラップに捕えられトラップの多いものほどより大きな負性空間電荷が陰極近傍に形成されるためと考えられる。この空間電荷の形成に必要な時間は約50μsec と求められた。

高温領域においては、電子熱破壊が起ると考えられる。
ここではポリエチレンの高電界伝導電流の急増が破壊強度の低下になんらかの形で関係していることが予想され、Fröhlich 氏流の電子熱破壊理論を変容して、破壊機構の説明を与えた。

第5章　結　　論

ポリエチレンの電気絶縁特性およびそれに対する放射線照射ならびに酸化の効果に関する第2，3，4章の研究結果を総括することによつて、本論文の結論とした。

目　　次

第1章　序　論 …… 1

第2章　ポリエチレンの電気伝導 …… 6

2.1　緒　言 …… 6

2.2　絶縁物の電気伝導機構 …… 9

2.2.1　ホッピング・モデル …… 10

2.2.2　バンド・モデル …… 11

2.2.3　空間電荷制限電流 …… 12

2.2.4　Schottky 効果と Poole − Frenkel 効果 …… 14

2.3　実験方法および試料 …… 16

2.4　電子線照射および酸化ポリエチレンの物質構造変化 …… 18

2.5　実験結果 …… 21

2.5.1　電子線照射および未照射ポリエチレンの電流対電圧特性 …… 21

2.5.2　ポリエチレンの電気伝導に及ぼす酸化の影響 …… 24

2.5.3　片面酸化ポリエチレンの伝導電流の極性効果 …… 32

2.6　実験結果の検討 …… 34

2.7　結　言 …… 41

第3章　酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流 …… 46

3.1　緒　言 …… 46

3.2　熱刺激電流の測定原理 …… 48

3.3　実験方法および試料 …… 52

3.4　実験結果 …… 54

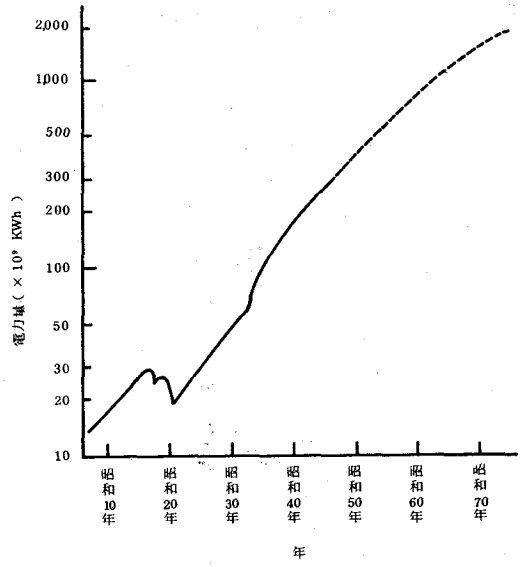
3.4.1　ポリエチレンの熱刺激電流曲線の概観 …… 54

3.4.2　熱刺激電流の解析 …… 59
3.4.3　低温充電の場合のポリエチレンの熱刺激電流 …… 65
3.5　実験結果の検討 …… 67
3.6　結　言 …… 73
第4章　ポリエチレンの絶縁破壊 …… 79
4.1　緒　言 …… 79
4.2　絶縁破壊の機構 …… 82
4.3　実験方法 …… 84
4.4　実験結果 …… 86
4.4.1　低温破壊における局部沿面放電の影響 …… 86
4.4.2　ポリエチレンの絶縁破壊強度の温度依存性
および結晶化度効果 …… 90
4.4.3　ポリエチレンの絶縁破壊のV－t特性 …… 92
4.4.4　ポリエチレンの絶縁破壊強度に対する放射線
照射効果 …… 95
4.4.5　酸化ポリエチレンの絶縁破壊 …… 96
4.5　実験結果の検討 …… 101
4.5.1　ポリエチレンの融点付近における絶縁破壊 …… 102
4.5.2　高温領域におけるポリエチレンの絶縁破壊 …… 103
(I)　従来の理論による実験結果の検討 …… 103
(II)　Fröhlich理論の変容による実験結果の検討 …… 106
4.5.3　低温領域におけるポリエチレンの絶縁破壊 …… 112
4.6　結　言 …… 116
第5章　結　論 …… 120

第１章　序　論

近代社会におけるエネルギー源としての電力の需要は急激な増加を示し、一国の使用電力量がその国の産業活動および生活水準の指標とも考えられるというのが現状である。たとえばわが国において今後の経済情勢が高度成長型から安定成長型と大きく変わって行くであろうことを考慮しても、電力需要はなお相当の成長が予想されている。通商産業省総合エネルギー調査会需給部会の試算によれば１９８５年の総需要電力量は約１兆3,０００億KWh、最大電力は約２億５００万KWに達するものと予想される（第1.1図参照）。[(1)(2)]

これは年率１2.5％の増加率でまた１９８５年の消費総エネルギーの２８％にも達する。このように電力需要が増加の一途をたどっていることは世界的なすう勢である（第1.2図参照）。[(1)]

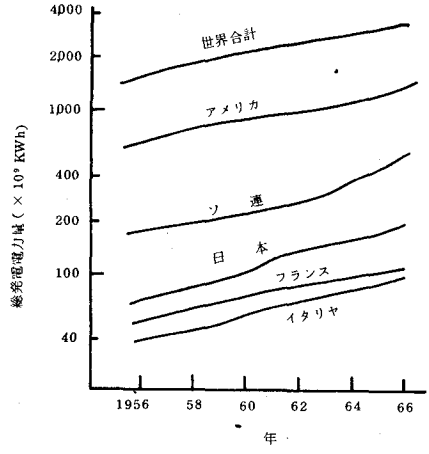


第1.1図　電力需要の推移[(1)]

これに対処するために信頼性のある電力技術の確立が強く要望され、電力の発生，伝送，消費，制御などに関係する各種の機器が著しく発達した。

さらに電力伝送のエネルギー密度を高めるために必然的に送配電網の超

高電圧化・高電圧化が助長され、また超電導送電，直流高電圧送電，極低温ケーブルなどの開発実用化が迫られこれらの関連機器の高電圧化，信頼性の向上あるいは小型化と使用条件の複雑苛酷化の傾向を促進している。したがって電位差のある導体間を電気的に絶縁するのを使命とする電気絶縁材料にとっても使用条件の苛酷化は避けられず、高電界絶縁の問題を改めて浮彫りにした。



第1.2図　主要国10年間の総発電電力量の推移[1]

一方半導体整流器，薄膜素子を用いた集積回路などの電子部品の発達は使用電圧は低いが絶縁厚さがきわめて薄いために内部高電界を発生し電気絶縁技術および高電界絶縁にさらに新しい問題を提起した。

最近の材料科学、殊に第2次大戦後における高分子合成化学の進展はめざましく、優れた電気絶縁特性，化学的安定性さらに多種多様な機械的特質を持つ高分子が開発された。合成高分子材料の持つすぐれた性質は、上述の苛酷な使用条件に耐えることができる電気絶縁材料として合成高分子材料の評価を高めた。

合成高分子絶縁材料の主な用途を概観すると[3]、電線被覆材料として塩化ビニル，ビニルフオルマール，ポリエステル，各種合成ゴムなど；コンデンサー誘電体，絶縁テープの薄膜材料としてシリコーン，フッ素系樹

脂，芳香族ポリマー；注型材としてポリエステル樹脂，エポキシ系樹脂などさらに油浸紙に代わる各種合成紙[4]などが挙げられ、高分子材料の電気絶縁材料として占める地位はきわめて重要なものとなっている。
しかし反面高電界下における各種の放電劣化の現象、すなわちコロナ劣化，トリーイング劣化などに関して新しい問題点を提起したことも事実である。

電気絶縁材料の寿命は電気機器の最終寿命を決定し、またその性能の如何によっては電気機器の基本的設計をも左右するという重要なかなめでもある。電気絶縁技術は新しい絶縁材料の開発と併行して大きな進展を示しているが、従来からややもすると精力的な実験結果の集積と豊富な経験の蓄積に依存し勝ちであったことは否定できない。このような経験的手法だけでは今後ますます苛酷の度を増すと考えられる電気絶縁材料の要求に対処することはむずかしいであろう。学問的裏付けのある合理的な絶縁設計、および新しい合成絶縁材料の開発と選択使用に対する指針の必要性が痛感される。
従来の経験的手法、現象論的手法だけでなく、物質を構成する原子分子の立場から物理現象をとらえる物性論的研究を行なう傾向が最近強くなってきた。絶縁材料の絶縁破壊に関しても破壊強度を知るだけでなく、絶縁破壊の前駆現象である高電界電気伝導の本性を解明することが必要である。絶縁物の高電界電気伝導の物性論的理解が得られるなら、漏洩電流の制御，絶縁破壊の予知，あるいは絶縁物内に適当な導電率分布をもたせることによってトリーイング劣化の防止を行うことも可能であろう。[5]

最近高分子エレクトレット・マイクロフォンが実用化された例[6]に見られるように高分子物質は単に電気絶縁材料としてだけでなく、それらの持つ特異な電気物性たとえば焦電性，圧電性，光電性あるいは半導電性などを利用した機能素子開発の将来性をも持っている。[7]

このように電気絶縁材料として合成高分子材料を合理的にしかも積極的に採用するために、また高分子機能素子として開発研究を行なうためにも高分子の電気絶縁特性，電気伝導現象などの知見を深める努力は重要である。

これに関連して高分子内に既知不純物を添加したり、放射線照射あるいは酸化を行なつて高分子構造に変化を起し、これらと電気物性との相関関係を求めることは有意義である。本論文は、この点に主眼をおいて議論を行なった。

1章　文　　献

(1) 桑原：発電工学，P 6（昭.4 4）森北出版

(2) 石崎：電学誌，92，1003（昭.4 7）

(3) 田中・犬石：電気材料（昭.3 9）オーム社

(4) 武：電学誌，92，995（昭.4 7）

(5) 犬石・渡辺：電気学会，電気絶縁材料シンポジウム 2－1（昭.4 3－10）

(6) M.G.Sessler and J.E.West : J.Acoust.Soc.America.40, 1433（1966）

C.W. Reedyk : Electro Chemical Tech., 6, 6(1968)

(7) A. Gemant : Rev. Sei. Inst., 11, 65（1940）

V. A. J. Carbauh : Electro chemical Tech., 6, 1(1968)

第2章　ポリエチレンの電気伝導

2.1 緒　言

高分子物質の電気伝導特性の研究は、電気絶縁技術の面において重要であるばかりでなく高分子物質の物性解明の見地から考えても非常に興味をひく分野である。それは電気絶縁材料として広範囲に使用されていることと、たとえば高分子の帯電の保持・減衰に電気伝導特性が密接な関係をもつことおよび半導性高分子研究においても第一番に測定される物性であることなどのためである。

高分子の電気伝導の機構を解明するためには、次の問題の解答を見つけ出す必要がある。[1]

(1) 高分子中での電荷担体は何か。　イオンか電子（正孔）か。

(2) 電荷担体の発生源はどこか。

(3) 電荷担体の高分子中における移動度はどの程度か。

絶縁物の電気伝導は電荷担体の種類、すなわちイオンか電子（正孔）かによってイオン伝導と電子性伝導とに大別される。高分子物質は一般に構造が複雑でその上不純物の除去精製がきわめて困難であること、伝導電流がきわめて小さくて測定結果の解析が困難であるなどのためにイオン伝導と電子性伝導のいずれが支配的であるかという基本的な問題すら完全な解答が得られている高分子物質はほとんどないのが現状である。

高分子の電子（正孔）の移動度の測定に関してはわずかにエックス線パルス誘起電導によるCoppage ら[2]の報告、電子線パルス誘起電

導によるMartin・Hirschら[3]の報告が見られる程度で、電荷担体の移動度に関する十分な実験的情報が得られていないということは伝導電流の測定結果の解析を困難にしている大きな原因の一つでもある。ちなみにCoppage らはポリスチレンの電子移動度を10^{-2}（cm^2／V・sec）と求めMartin・Hirsch らは同じくポリスチレンに対して正孔伝導が支配的で正孔の移動度は２０℃の時10^{-6}（cm^2／V・sec），８０℃の時10^{-5}（cm^2／V・sec）の程度と求めた。

電荷担体の供給源としては電極からの注入と高分子内のバルクからの供給とが考えられる。

高分子の電気伝導を電子性伝導と考える場合固体結晶の電子論を理論的背景としている。しかし高分子の固体構成は、微結晶質部と非晶質部との混成あるいは完全な無定形であるから、かりに局所的規則性があっても長距離規則性は乏しい。したがって電気伝導などの理論的な取扱いは非常に困難で現在ポリエチレンなどの高分子の電気伝導の理論は確立されていない。

エックス線照射高分子の照射中誘起電流の諸特性の説明に、Fowler[4]が電子トラップをもつ結晶半導体のRose[5]のエネルギー・バンド理論を適用して成功して以来、高分子の電子性伝導を裏付ける数多くの実験的報告がなされた。Lengyel[6], Lilly[7] らはポリエチレンテレフタレートを用いて高電界電気伝導はイオン伝導よりむしろ電子性伝導でSchottky 型かPoole－Frenkel型であるとした。天川・犬石ら[9]はポリエチレンでオーム則に続いて２乗則領域が存在することを示し、田中・犬石ら[9]はポリカーボネイトでも同様のこと

を認め電子性伝導を明らかに示した。

Yahagi ら[10]はガンマ線照射によつてポリエチレンの誘起電流を測定しイオン伝導より電子性伝導の方が支配的であることを指摘し、Charlesby ら[11]は紫外線およびガンマ線照射ポリエチレンの熱ルミネセンスを観測し3種のグローピークを電子トラップであるとしそのトラップのエネルギー深さと同定を行なった。Tanaka ら[12]は未照射、電子線照射ポリエチレンの光電流の観測に成功し、高分子内にトラップが存在することおよび電子性伝導を裏づける重要な結果を得た。

以上述べて来たように種々の実験結果から高分子においてもトラップが存在すること、電子性伝導が行なわれていることが直接あるいは間接的に推定されている。しかし高分子の電気伝導現象に重要な役割を果している高分子中のトラップとかドナーなどの実態、すなわちこれらと分子構造とか固体構成との関連についてはほとんど解明されていない。

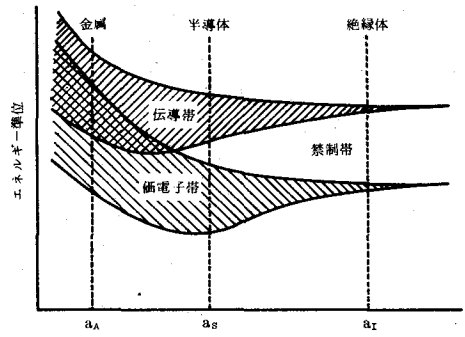
本研究の目的は高分子絶縁材料の電気伝導現象を高分子材料の物質構造と関係づけること、および高分子材料の絶縁破壊の前駆現象としての電気伝導特性をとらえることである。一般に電気伝導現象は固体構造の変化に敏感な性質のものであるから、高分子材料でも結晶半導体における方法が適用できる、すなわち、微視的な構造変化を与えて構造変化と電気伝導との対応を見出すことができると考えられる。構造変化を与える方法として、電子線照射と酸化とを行なった。なお電気伝導特性と構造変化との関係を検討するためにはその試料の構造ができるだけ単純で明確であることが望ましい。この観点から試

料としてポリエチレンを用いた。

2.2 絶縁物の電気伝導機構

イオン結晶やダイヤモンドなどの結晶においてはそれを構成する原子が原子価結合を主体として規則正しく配列し周期場を形成する。したがって電子波動関数は十分な重なりを持ち、幅広いエネルギー・バンドを形成する。エネルギー・バンドに存在する電子は準位が充満していなければ、電界によって自由に移動でき自由電子のように振舞う。

第2.1図に原子間隔とエネルギー・バンドの関係を示す。一般に分子性結晶では、分子内原子は強い共有結合で結ばれているが分子間同志は弱いvan der Waals力で結合されているので原子間距離が広くエネルギー・ギャップも大きくなり、伝導電子数がきわめて少なくなる。このような場合結晶全体に広がった電子波動関数近似は悪くなり、むしろ電子は各孤立原子に局在した束縛電子モデルに近づく。



第2.1図　エネルギー準位と原子間隔

対象としている固体材料にエネルギー・バンド理論が適用できるかどうかの限界は、[13]電子の自由行程 ℓ が原子間隔 a に対して、$\ell > a$ また

はエネルギー・バンド幅Wが $W > h/\tau$ となる。ただしhはプランクの定数、τ は平均衝突時間である。バンド伝導での移動度 μ は

$$\mu = (q/kT)\langle \tau v^2 \rangle \simeq (q\tau/kT)(Wa/\pi h)^2 \quad \cdots\cdots(2.1)$$

またエネルギー・バンド・モデルでの移動度の下限は $h/\tau < W$ であるから

$$\mu > a^2 qW/hkT \simeq 0.1W/kT \quad (cm^2/V\cdot sec) \quad \cdots\cdots(2.2)$$

ただし、qは電子電荷、kはボルツマン定数、Tは絶対温度

$$a = 3\times 10^{-8} \quad (cm)$$

である。

エネルギー・バンド幅が熱エネルギーの数倍ならバンド伝導の近似が成立するから、この近似の臨界は移動度が約1（cm^2/Vsec）となる。したがって移動度1（cm^2/V・sec）を境にしてそれ以上ならバンド・モデル、以下ならホッピング・モデルが妥当であるといわれている。

2.2.1　ホッピング・モデル

このモデルでは各孤立分子のまわりに局在している電子が何回かの分子振動の後に隣りの分子に次々と飛び移ると考える。移動の形にはトンネル型と熱的活性によるポテンシャル障壁のジャンプとの2種がある。[13]

前者の場合、移動度は[14]

$$\mu_1 = \frac{1}{6}\frac{q}{kT} R^2 \nu_{ph} \exp(-2\alpha R) \quad \cdots\cdots(2.3)$$

熱的活性のホッピングの場合は

$$\mu_2 = \mu_1 \exp(-\triangle E/kT) \qquad \cdots\cdots(2.4)$$

で与えられる。

こゝで、Rはトラップから次に飛び移るトラップまでの距離、ν_{ph}はフオノン振動数、αはトンネル係数、$\triangle E$はポテンシャル障壁の高さ、である。αはトラップの障壁高さが減少すると小さくなるからホッピング移動度には浅いトラップが有効に効く。また熱的活性のホッピングの移動度の温度依存性はバンド・モデルにくらべて大きいのを特徴とし、これは両モデルの判定に用いられる。[15]

2.2.2　バンド・モデル

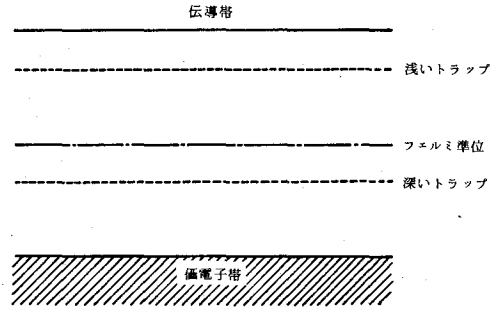
近似的に、高分子の個々の分子内にエネルギー・バンドが成立していてこれが多数集合して全体を形成していると考えると、各分子の伝導帯のエネルギー値が異なるために、ある分子の伝導帯から他の分子の伝導帯へ電子が移るときエネルギーが必要である。この分子間の伝導帯のエネルギーの差を浅いトラップという形で置きかえてもよかろう。

さらに固体構造を異にする結晶質部と非晶質部との間に、あるいは結晶質部や非晶質部の表面との間に深いトラップが考えられる。

したがって高分子に対して単純化したエネルギー・バンドのモデルとして第2.2図のようなものが考えられる。

Roggen[16]はポリエチレンのような高分子において、結晶質部と非晶質部とではエネルギー値に差があるからエネルギー・バンド・モデルが適用可能であり、結晶質部と非晶質部の間にトラップが形成されうるという考えを提案している。Tanaka[12]は電子線照射後のポリエ

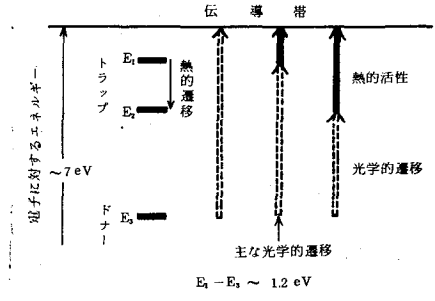
チレンの光伝導の温度特性、光強度依存性および時間応答から二種のトラップと一つのドナーを導入したエネルギー準位図を提示した。第2.3図にそれを示す。



第2.2図　単純化したエネルギー準位図

2.2.3　空間電荷制限電流

高分子内の電子移動度は一般にきわめて小さいので、自由電子濃度が電極から注入される電子にくらべて少ないと高分子内陰極前面に同極性空間電荷が形成され、電極からの電子注入がこの負性空間電荷によって抑制された電流が流れる。Rose[5]が初めて示唆したように、自由電子の定常状態擬フェルミー準位ζに対する相対的位置によってトラップを分類すると便利である。すなはちζより kT 以下の場合は深いトラップ、kT 以上の場合を浅いトラップと呼ぶ。



第2.3図　電子線照射ポリエチレンのエネルギー準位図

トラップのない場合には、空間電荷制限電流 J_0 は（2.5）式の形で流れる。

$$J_0 = \frac{9}{8} \varepsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \qquad \cdots\cdots\cdots (2.5)$$

こゝで、$\varepsilon = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$ は誘電率、Vは印加電圧、dは試料厚さである。電流は印加電圧の2乗に比例する。（チャイルド則）この電流は高分子内のトラップの存在で大きな影響を受け[5][17]、たとえば場所的に均一に分布した浅い単一エネルギー・レベルのトラップがある場合には、自由電子濃度とトラップ電子濃度との比を θ とすると（2.5）式の電流は θ 倍に減少する。[17]

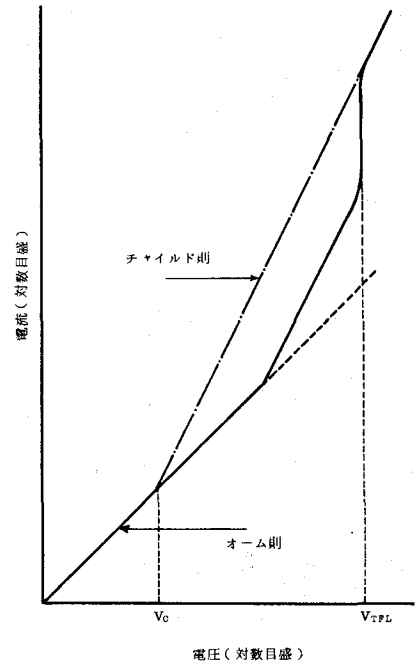
$$J = J_0 \cdot \theta \qquad \cdots\cdots(2.6)$$

$$\theta = n/n_t = (N_c/N_t)\exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \qquad \cdots\cdots(2.7)$$

こゝで、nは伝導帯電子濃度、n_t はトラップ電子濃度、Nc は伝導帯の有効状態濃度、Nt はトラップ濃度、Ec は伝導帯下端のエネルギー、Et はトラップのエネルギー

である。

注入電子でトラップが埋められると、$\theta = 1$ となりそれ以上の電圧（V_{TFL}）では電流はチャイルド則に従う。実際には第2.4図に示すようなLampert の三角形の中に電流対電圧特性が存在する。[17] したがって電流対電圧特性はオームの法則の成立する領域、2乗則の成立する領域、電流が急増して再び2乗則が成立する領域から成る。トラップが浅くなるとか、温度が上昇すると三角形の中の2乗則はチャイルド則側に近づく傾向を持つ。第2.4図の Vc, V_{TFL} が測定できれば、V_{TFL} からトラップ濃度がまたVc から低電界で熱励起された自由電子濃度が求まる。



第2.4図　浅いトラップのある場合の電流対電圧特性（実線）

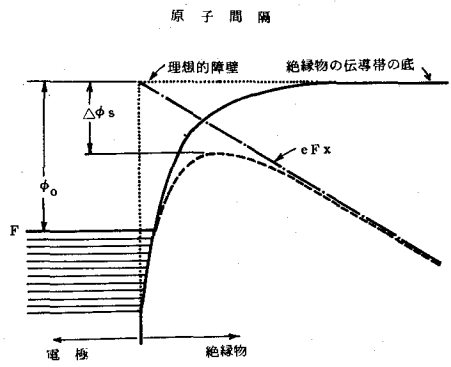
Vc　：トラップのある場合とトラップがない場合の電流の交点に対する電圧

V_{TFL}：トラップがすべて埋まる電圧

2.2.4　Schottky 効果と Poole − Frenkel 効果[18]

Schottky 効果は電極の実効仕事関数の電界による低減効果であるのに反して、Poole − Frenkel 効果はトラップとかドナーとかにおける電子の熱励起に対するクーロン・ポテンシャル障壁が電界によって低下する効果で、両効果とも物理的には同じ内容である。ドナーやトラップがPoole − Frenkel 効果にあずかるため

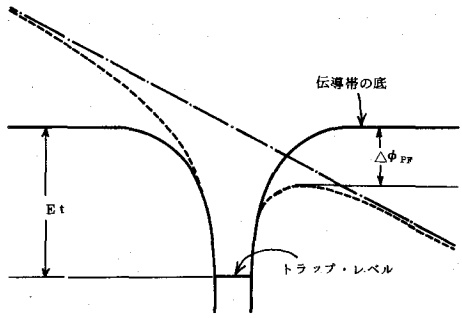
には準位は正に帯電していなければならない。すなわち空の時正帯電していて電子を捕えているときは中性である必要がある。[19]



第2.5図　Schottky 効果の機構

実線：電界のないときの障壁

破線：電界のあるときの障壁



第2.6図　Poole — Frenkel 効果の機構

実線：電界のないときの障壁

破線：電界のあるときの障壁

鎖線：電圧

ポテンシャル障壁の低減分$\triangle\phi$はFを電界強度として、

Poole－Frenkel 効果では

$$\triangle\phi_{pF} = (q^3/\pi\varepsilon_0\varepsilon_r)^{1/2} F^{1/2}$$

$$\equiv\beta_p F^{1/2} \qquad \cdots\cdots(2.7)$$

Schottky 効果では

$$\triangle\phi_S = \beta_S F^{1/2} = \frac{1}{2}\beta_p F^{1/2} \qquad \cdots\cdots(2.8)$$

と表わせる。したがって低電界導電率をσ_0とすると両効果が働らくような電界での導電率は

Poole－Frenkel 効果では　$\sigma_{pF} = \sigma_0 \exp(\beta_p F^{1/2}/kT)$ ……(2.9)

Schottky 効果では　$\sigma_s = \sigma_0 \exp(\beta_s F^{1/2}/kT)$ ……(2.10)

となり両者の形は形式的には全く同じである。

しかしσ_{pF}は絶縁物の電流がbulk－limitedのとき、σ_sはelectrode－limitedのときの伝導過程である。(2.9)式のexpの項はドナーやトラップの取扱い方いかんによっては(2.9)(2.10)いずの形にもなりうる。[19]

2.3 実験方法および試料

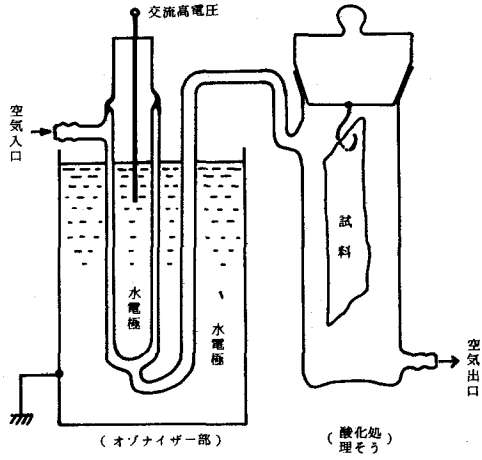
実験に使用した試料は高密度ポリエチレン(密度：0.94～0.95 g/cm³ 結晶化度：90％，商品名：ハイゼックス)と低密度ポリエチレン(密度：0.91～0.92 g/cm³，結晶化度：50％，商品名：ユカロン)とである。試料の厚さは20～50ミクロンのものである。ポリエチレンの構造変化と電気伝導との関係を調べるために電子線照射およびオ

ゾン酸化したポリエチレンをも実験に用いた。

電子線照射は住友電気工業株式会社の電子加速器（電子エネルギー：1.54 MeV）を用いて行なった。試料を肉薄試験管に真空封入して電子線照射を行ない、実験に用いるまで試験管内に封入保存した。照射線量は約 1 Mrad と見積られた。

ポリエチレンの酸化方法は種々考えられる[20][21]がオゾンによる酸化を行なった。第2.7図に示すような装置を用いてポリエチレンを酸化した。

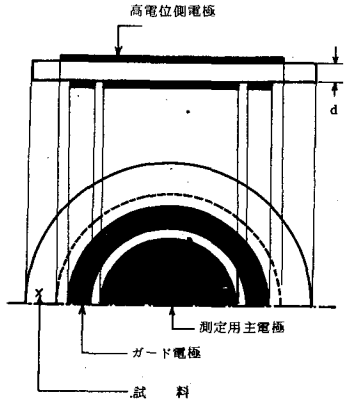
第2.7図のオゾナイザー部は内外ガラス円筒管間の狭い空隙で発生する放電によってオゾンを生成する場所で、生成オゾンはポリエチレンの酸化処理部へ送られる。



第2.7図　ポリエチレンの酸化処理装置（すべてガラス製）

伝導電流測定の際ポリエチレン・フイルムと電極との接触が完全であり空隙が生じないこと、試料に可能なかぎり均一な電界が加わるようにすることなどのために、真空中でフイルム表面に金蒸着を行なって主電極およびガード電極を作成した。円形の蒸着主電極の有効直径は主として12 mmφ，8 mmφである。電源は高周波整流

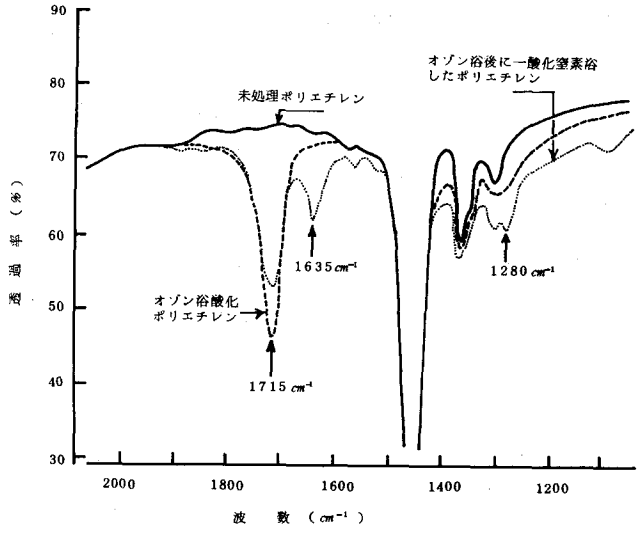
安定化直流電源および電池を用いた。電流測定はすべてシリコン油中に試料を浸せきして行なった。第2.8図に試料の形状を示す。



第2.8図　試料形状

2.4　電子線照射および酸化ポリエチレンの物質構造変化

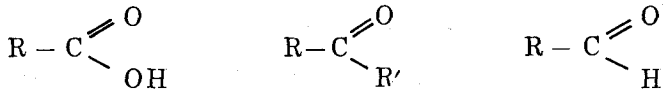
電子線照射ポリエチレンの照射線量は1M rad であり、この程度の照射では結晶化度は変らず、また試料の赤外吸収スペクトルに照射による構造変化は見出されなか



第2.9図　酸化および未酸化ポリエチレンの赤外吸収スペクトル

った。しかし照射ポリエチレンではわずかにコハク色の着色が認められた。

酸化ポリエチレンの赤外吸収スペクトルを第2.9図に示す。酸化処理によって、波数1715 cm^{-1} 付近に新しく赤外吸収ピークが出現する。時には、波数1635 cm^{-1} および1280 cm^{-1} においても小さい吸収ピークが現われることがある。波数1715 cm^{-1} における吸収ピークはRuggら[21]によって詳細に調べられ三つの吸収ピークの重なり合ったものである。それぞれ低波数（長波長）側からカルボン酸，ケント，アルデヒドに帰属された。



（カルボン酸）　（ケトン）　（アルデヒド）

波数1635および1280 cm^{-1} に現われる吸収ピークは、オゾナイザーで生成された一酸化窒素による構造変化であり、Toriyama らによってニトロ基に帰属された。[22] 伝導電流の測定においては、波数1635 cm^{-1} に吸収ピークが認められたポリエチレンは用いなかった。赤外吸収のあるスペクトル吸収帯において入射光強さを I_0、透過光強さをIで表わすと、Lambert − Beerの法則によれば、

$$I = I_0 \exp(-kcd) \qquad \cdots\cdots(2.11)$$

あるいは、

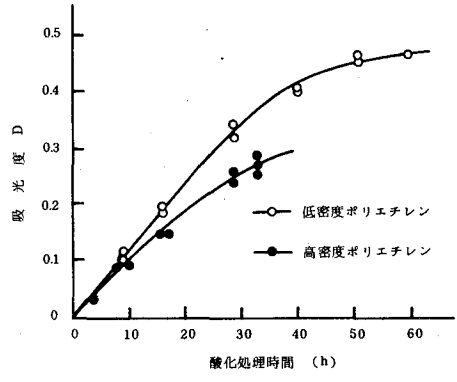
$$D \equiv \log(I_0/I) = 0.434\,kcd \qquad \cdots\cdots(2.12)$$

の関係が成立する。

ただし、kは吸収係数、dは試料厚さ、cは吸収体濃度、Dは吸光度、である。

吸光度Dは吸収体濃度 cに直接比例する量である。酸化ポリエチレンにおいては波数1715cm^{-1}における吸光度Dはカルボニル基濃度に比例し、したがってポリエチレンの酸化の程度を示す目安として吸光度Dが使用できる。ポリエチレンの酸化処理時間と吸光度変化の関係を第2.10図に示す。酸化処理時間の増加とともに吸光度が増大して行き、機械的に脆くなることが分かった。酸素はポリエチレンの結晶質部には浸入しにくいからポリエチレンの酸化は主として非晶質部で行なわれる。第2.10図で、同じ酸化処理時間に対して高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンにくらべて吸光度が小さいことが分かる。

ポリエチレンは放射線照射によって主として架橋が生ずる、いわゆる放射線架橋型高分子である。[23] しかし放射線崩壊が全く行なわれていない訳ではなく、一般に架橋と崩壊は同時に起ってその競争反応によって照射効果がきまる。赤外吸収スペクトルに変化が認められなかったが、おそらく架橋二重結合が生じているものと期待される。酸化によって、ポリエチレンでは主としてカルボニル基が増大する。

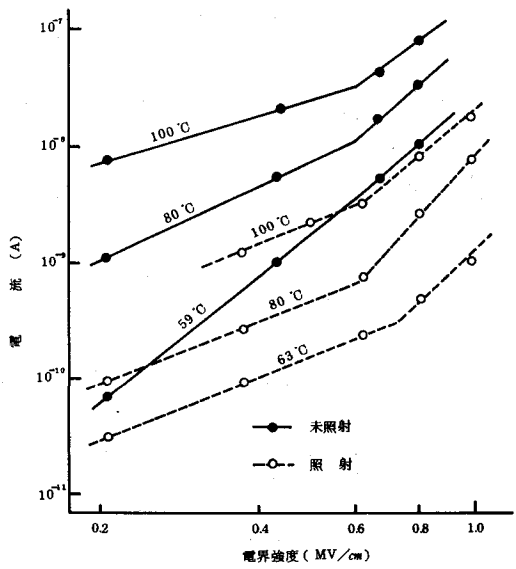


第2.10図　オゾン浴酸化試料の酸化進行様相（波数1715cm^{-1}における吸光度の変化）

2. 5 実 験 結 果

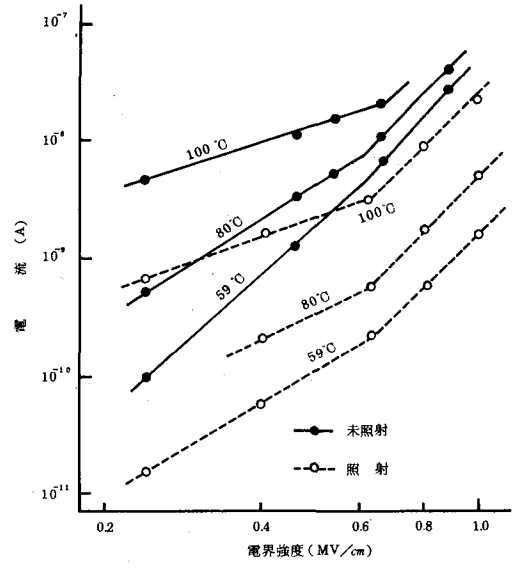
2. 5. 1 電子線照射および未照射ポリエチレンの電流対電圧特性

一般に絶縁物に直流電圧を印加すると、変位電流以外に吸収電流といわれる減衰時定数のきわめて長い電流が流れる。吸収電流については未だ明確に分かっていないが、ある時間経過すると吸収電流成分が減少して一定電流値に落ちつく。電流が一定値に落ちつく時間は印加電圧の大小、試料温度の高低によってかなり変化するが、こゝでは記録計で電流を記録し電圧印加後１０～２０分経過した時の値を採用した。このようにして求めた電流を印加電界に対してプロットしたものが第2.１１図，第2.１２図である。



第2.１１図　電子線照射および未照射低密度ポリエチレンの電流の電界依存特性
（電極有効直径：１２mm φ）

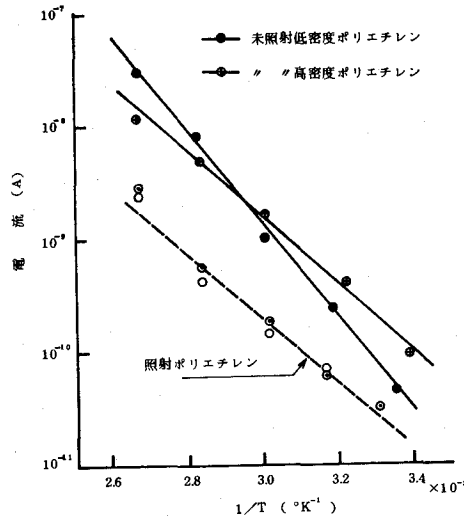
両図から、未照射ポリエチレンではほゞ0.6 MV／cmまでの低電界側でオーム則に従う場合が多く、それ以上の高電界側では電流は急増し始めオーム則が成立しなくなる。試料温度が低いとかなり低電界からオーム則よりも傾斜が急になりオーム則から2乗則へのスーパーリニヤな移りが認められる。ポリエチレンの結晶化度の大小にかかわらず電子線照射によって導電率が著しく減少している。照射ポリエチレンも未照射ポリエチレンと同じくほぼ0.6 MV／cmの印加電界を境にして高電界側で電流の急激な増加が認められる。第2.11，2.12図をくらべてみると、未照射ポリエチレンでは常温から60℃以下の領域において高密度ポリエチレンが低密度ポリエチレンよりも同一電界下での伝導電流が大きく、約60℃を境にして高温側でこの関係が逆転することが分かる。照射ポリ



第2.12図　電子線照射および未照射高密度ポリエチレンの電流の電界依存特性
（電極有効直径：12 mmφ）

エチレンでも低温では破壊前の高電界で高密度ポリエチレンの導電率が低密度ポリエチレンのそれよりも大きいが、高温ではやはりこの関係が逆転している。

第2.11，2.12図において印加電界が0.5MV/cmの場合の電流の対数と温度の逆数との関係（アレニウスプロット）を第2.13図に示す。これから電流の活性化エネルギーがそれぞれ、低密度ポリエチレンでは、照射：0.6eV，未照射：0.7eV，高密度ポリエチレンでは、照射：0.6eV，未照射：0.6eV と求まる。しかし第2.11，2.12図から分かるように見かけの活性化エネルギーは低電界ではさらに大きくなる。高密度，低密度いずれのポリエチレンでも照射によって活性化エネルギーがあまり変化しない。



第2.13図　電子線照射および未照射ポリエチレンの電流のアレニウス・プロット（印加電界：0.5MV/cm）

絶縁破壊前の高電界における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は、後章で述べる絶縁破壊に対するこれらの効

果とよく対応していることが分かる。

ポリエチレンの電流対電圧特性において、一般に電流は低電界からオーム則領域，2乗則領域を示し続いて破壊前の高電界で急増することが認められている。[9] 第2.11，2.12図でも同様のことがうかがえる。ポリエチレンにトラップが存在することは種々の実験報告から明らかであるから、本実験結果はトラップのある絶縁物の空間電荷制限伝導を示すものと考えられる。電子線照射によって導電率が低下することは、Roggen[24]も電子線照射を行なったポリエチレン単結晶で認めており、また後章で述べる絶縁破壊特性への照射効果が高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンよりも効果的であるということと合せて、電子線照射によって比較的深いトラップが多数導入され伝導電子数（電荷担体を電子と仮定する）が減少したものと考えられる。活性化エネルギーが電子線照射によつて変化しないのは、未照射ポリエチレンにおいてもこのような比較的深いトラップが存在していることは期待できるから、電子線照射によってこのような準位の濃度が増加したものと考えればよいであろう。なおこの比較的深いトラップは主としてポリエチレンの結晶質領域に作られるものと考えられる。この推論は家田ら[25]の電子線照射ポリエチレンに対する推論と一致する。

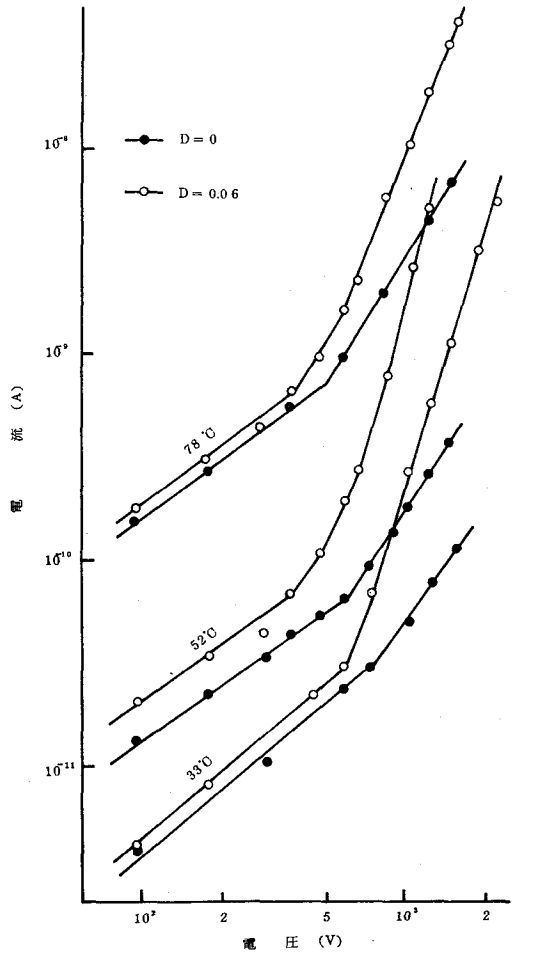
2.5.2 ポリエチレンの電気伝導に及ぼす酸化の影響

高分子に高エネルギー放射線を照射すると架橋および崩壊反応が起ることは周知の事実であり、酸素が存在すると酸化反応が起ることもよく知られている。またかりに真空中で放射線照射を行なって

も空気中に取り出し数日放置しておくと酸化反応が進行して行くという報告もある。[12] 高分子の酸化劣化は化学工学の分野では古くからの問題である。本実験は高分子の電気伝導特性に酸化がどのような影響を及ぼすかを調べるとともに、高分子に既知の物質構造変化を与えそれと導電特性との関係を調べるのを目的とした。

さて、酸化および未酸化ポリエチレンの電流対電圧特性の１例を第2.１４，2.１５図に示す。未酸化ポリエチレンでは高密度，低密度いずれの試料も電流は低電界で印加電圧に比例して流れ、続いて高電界で印加電圧の２乗に比例する。酸化試料では高密度ポリエチレンの場合低電界オーム則領域に続く２乗則領域がせばまりあるいは消失して電流急増領域が現われる。酸化低密度ポリエチレンの場合、電流対電圧特性はほぼ２乗則に近い特性を示す。

しかし低密度ポリエチレンでは吸収電流が高密度ポリエチレンにくらべてより長時間続き２０分ではなお十分な電流平衡が得られていなかったので試みに６０分値を他の試料で求めた。その結果を第2.１６図に示す。同図において電流値は第2.１５図にくらべてかなり小さくなっていることが分かる。そして電流のオーム則領域は認められず、２乗則領域と電流急増領域のみが認められる。第2.１４，2.１５，2.１６図を通して一般的に言えることは試料温度が高くなると２乗則領域および電流急増の始まる電界が低印加電界側へ移行することである。第2.１７図に高密度ポリエチレンの酸化の割合の異なる試料の電流対電圧特性を示す。低電界のオーム則領域での導電率には酸化の影響がわずかに認められる。第2.１４，2.１５図で

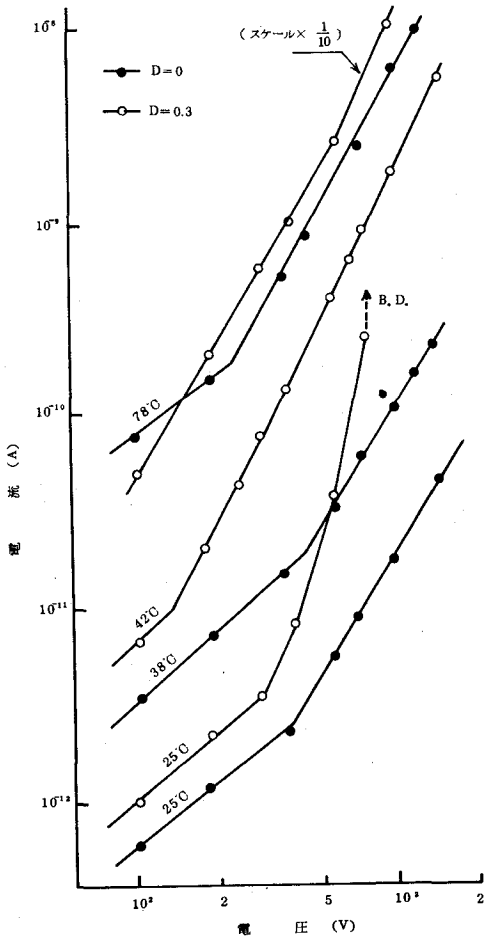


第2.14図　酸化および未酸化高密度ポリエチレンの電流電圧特性

電極有効直径8 mmφ

20分値

試料厚さ30μm

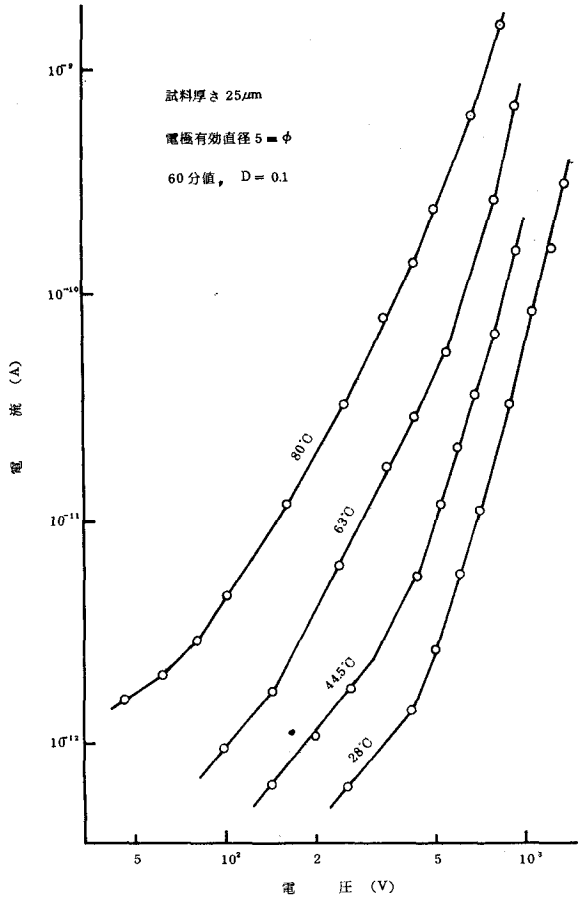


第2.15図　酸化および未酸化低密度ポリエチレンの電流電圧特性

電極有効直径8 mmφ

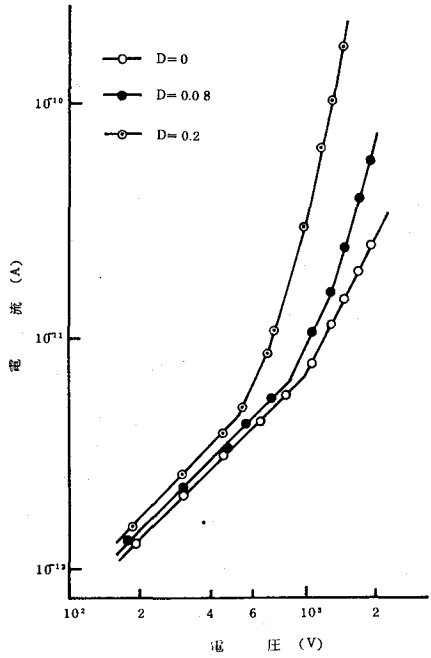
20分値

試料厚さ23 μm



第 2. 1 6 図　酸化低密度ポリエチレンの電流電圧特性

も低電界導電率が酸化によってわずかに増加を示している。さらに第2.17図で、酸化試料では狭い2乗則領域と電流急増領域が認められ、両領域とも酸化進行とともに低い印加電界側へと移行する。



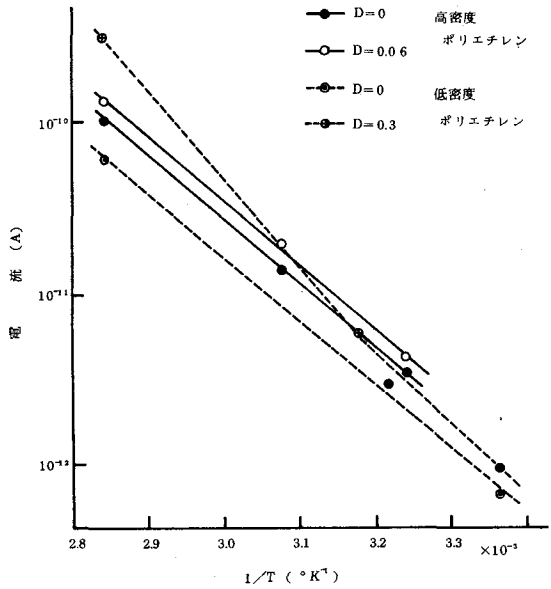
第2.17図　高密度ポリエチレンの電流電圧特性に及ぼす酸化効果

試料厚さ30μm，20分値，22℃

電極有効直径8 mmφ

伝導電流に及ぼす結晶化度効果に関しては、前節で認められたことと同じである。すなわち酸化未酸化を問わず、比較的低い温度では低密度ポリエチレンの導電率が高密度ポリエチレンのそれより小さく、高い温度でこの関係が逆転する傾向を示している。

第2.１４，2.１５図の低電界領域における電流のアレニウス・プロットを第2.１８図に示す。電流の見かけの活性化エネルギーはほぼ0.７～0.７５eVと求まる。



第2.１８図　酸化および未酸化ポリエチレンの
低電界電流の温度依存性
（0.０３～0.０４MV/cm；１００V）

以上酸化未酸化ポリエチレンに関して認められたことを要約すると次のようである。

(1)　ポリエチレンは酸化によってカルボニル基濃度が増加する。

(2)　低電界導電率には酸化の影響がわずかに現われるようである。しかし電流の活性化エネルギーはほとんど変化しない。

(3)　2乗則領域が酸化によってせばめられるかあるいはほとんど消失して電流急増領域に代る。

(4)　2乗則領域および電流急増領域は温度が高くなると低電界側へ移行し、また酸化が進行しても同じく低電界側へ移行する。

(5)　2乗則領域の始まる電界はほぼ 10^5 V/cm と見積られる。

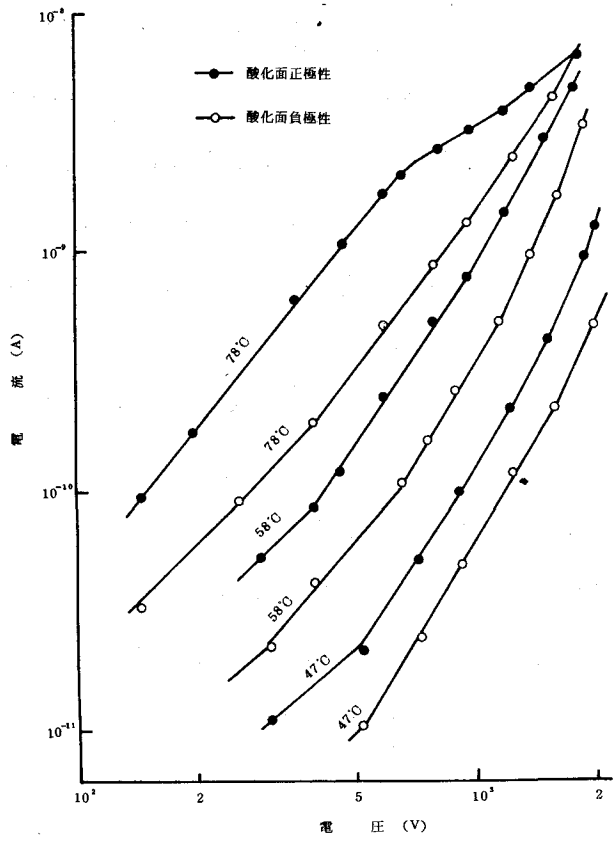
後述の熱刺激電流の実験から 10^5 V/cm は電子注入の始まる電界であることが知られる。

前節でも述べたように、ポリエチレンの2乗則領域はトラップのある場合の空間電荷制限電流であると考えられる。酸化によって2乗則領域が低電界側へずれることは、酸化によつて比較的浅いトラップが導入されると考えれば定性的に理解できる。なぜならLampert の三角形の中の2乗則曲線はトラップが浅くなるとチャイルド則の方へ近ずくからである。2乗則領域が温度の上昇とともに低電界側へずれることに対しても同じように説明できる。ポリエチレンでは低電界で電流はオーム則に従っている。これは伝導帯に電荷担体が存在することを示すものであるが、この低電界における電流の活性化エネルギーは 0.6 ～ 0.7 eV と分子の電離エネルギーあるいはエネルギー帯幅にくらべてきわめて小さい。したがってドナー（電荷担体を電子とする）が存在すると考えてよかろう。上述のように酸化によって比較的浅いトラップが導入されるから、酸化ポリエチレンでは浅いトラップと深いドナーを持つモデルが考えられる。このモデルによると、低電界導電率が酸化によって変化しないためには、浅いトラップの濃度の増加とと

もに深いドナーの濃度も比例的に増加すればよい。この場合導電率はトラップ濃度をNt，ドナー濃度をNdとすると$\sqrt{Nd/Nt}$に比例する。また活性化エネルギーも浅いトラップの導入で大きくは変化しない。電流急増の現象は上述の実験結果からbulk－control型の電導と推定される。くわしくは2.6節で検討する。

2.5.3　片面酸化ポリエチレンの伝導電流の極性効果

第2.19図に片面のみ酸化したポリエチレンの電流対電圧特性を示す。



第2.19図　片面酸化高密度ポリエチレンの電流電圧特性の極性効果

試料厚さ50μm，60分値，電極有効直径35mmφ

試料はフイルムの厚さ５０ミクロンの高密度ポリエチレンである。試料は第2.7図の酸化処理装置を利用して片面のみ酸化した。Toriyamaら[22]によると被酸化領域は表面からほぼ１０ミクロン程度と推定される。蒸着電極の有効直径は３５㎜φで電流は６０分値を採用した。

電流測定の電圧範囲は２乗則領域と急増領域にわたっている。明らかに伝導電流に極性効果が認められる。すなわち酸化面が正極性の場合が負極性のときよりも同一印加電圧および温度の条件のもとで大きい。

すでに度々述べて来たように、ポリエチレンは酸化によってトラップ濃度が増加する。したがって片面酸化ポリエチレンでは、トラップのポリエチレン内の分布は不均一であり、酸化面側におけるトラップ濃度は他の場所より大きい。電流は２乗則領域であるからすでにこの電界では電極から電荷担体の注入が行なわれていて、空間電荷制限電流を示している。ポリエチレンに酸化によって導入されたトラップを電子トラップと仮定すると、酸化面が負極性の場合の方が陰極から注入された電子がトラップに捕えられて作る負性空間電荷層は酸化面が正極性の場合より陰極からの電子注入を抑制する効果は大きいであろう。Lampert 流に考えるなら、（2.7）式のθは自由電子濃度とトラップ電子濃度の比によって決まるからトラップ濃度が小さくしたがってトラップ電子濃度が小さいほどθの値は大きくなり、電流はチャイルド則に近ずく。

2.6 実験結果の検討

以上の実験結果において、電子線照射，酸化および未処理ポリエチレンの電流対電圧特性において、一般にオーム則領域、2乗則領域および電流急増領域の3領域が存在することが分かった。2乗則領域ではトラップのある場合の空間電荷制限伝導が行なわれていることが分かった。Lampert[17]のトラップのある場合の空間電荷制限電流の理論では、電流は2乗則領域に続いてトラップが充満した印加電圧において急増しチャイルド則に乗り移ることを予想している。本実験における電流急増は、トラップが充満した結果の電流急増とは考え難い。電流の急増のしかたはLampert流の電流急増にくらべてかなりゆるやかである。また急増後チャイルド則に従う気配もない。電流の急増現象の説明としてLampertの理論以外に次の機構が考えられる。

(1) 電子なだれ　(2) 電極からのSchottky放出

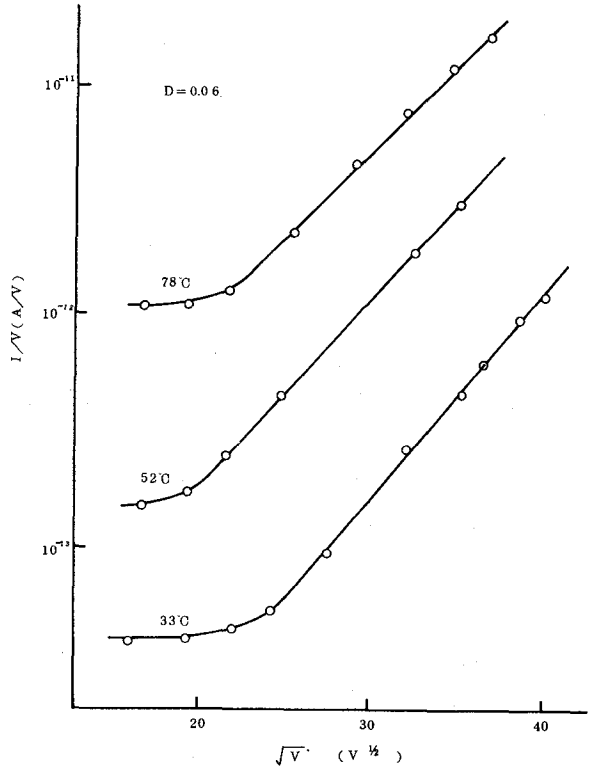
(3) 電界放出　(4) Poole－Frenkel効果

ポリエチレンなどの高分子のいわゆる高温領域における絶縁破壊の実験結果[26][27]から考えて、電子なだれは起っていないと考えられる。電界放出が起るためには本実験における電界強度の程度では低すぎてこれは考慮する必要がない。電子線照射，酸化および未処理ポリエチレンの急増領域における測定電流がポリエチレン自身の物質構造の違いを反映していると考えられるので電極からのSchottky放出も除外してよかろう。

第2.14，2.16図の電流対電圧特性曲線を$\log(I/V)$対$\sqrt{V}$の関係に描き直したものが第2.20，2.21図である。両図において急

増領域における測定点がかなりよく直線に乗ることが分かる。温度が高くなるとともに、各直線の傾きは減少しまた電流急増の始まる電圧が低い印加電圧側に移って行くのが認められる。次にこれら log(I／V) 対 $\sqrt{V}$ 特性の直線の傾きすなわち

$\triangle \log(I/V)/\triangle\sqrt{V}$



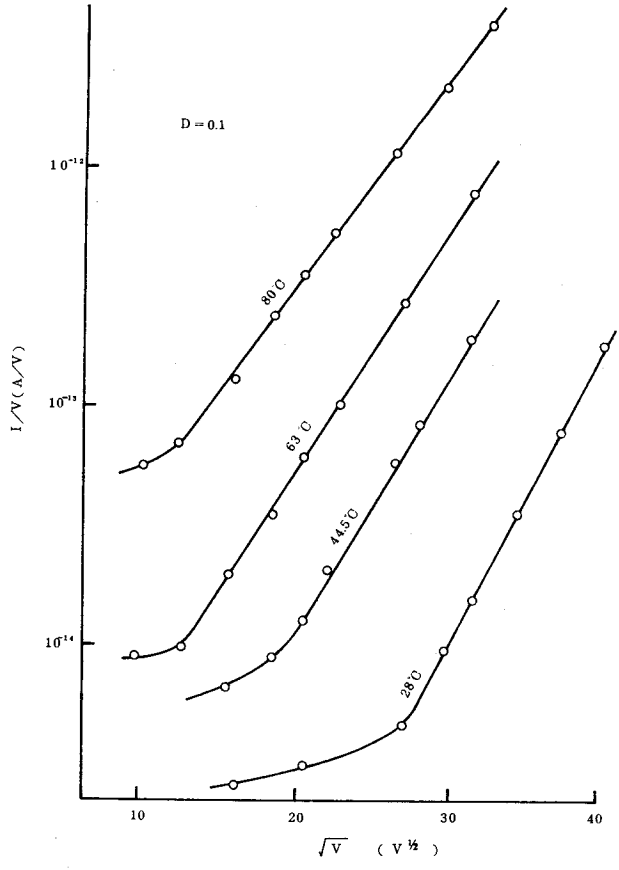
第2.20図　酸化高密度ポリエチレンの log(I／V)−$\sqrt{V}$ 特性

を求める。これに試料厚さの平方根 $\sqrt{d}$ を乗じると Poole−Frenkel 効果における傾きの測定値を得る。この手続を行ない理論値との比較を行なった結果を第2.22図に示す。

第2.22図において測定値は理論値 β_p より小さく β_s に近い値を示す。しかし β_s より幾分大きく、β_s との差は高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンより大きい。ポリエチレンは酸化によって誘電率が増加する。[28] しかも Poole−Frenkel 効果の傾きを変えるのに効く物理定数は誘電率のみであり、誘電率が増加すると傾きは減少する。しかしこれは測定値が理論値 β_s より大きいことの説明には

ならない。なお理論値 βp と測定値との差を埋め合わせるためにはポリエチレンの誘電率をほぼ3倍増加しなければならない。結局理論値と測定値との差の原因としては試料の厚さの不均一性を考えるのが妥当のようである。

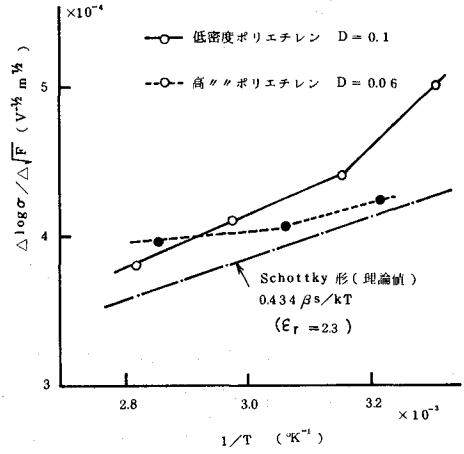
試料厚さは必らず大きく測られるから、測定の精度から考えて傾きの測定値と理論値 βs とはよく一致しているといえる。これは浅いトラップと深いドナーがある場合の Poole−Frenkel 効果または電極からの Schottky 放出が起っていることを示すものである。



第2.2 1図　酸化低密度ポリエチレンの log (I／V)−$\sqrt{V}$ 特性

松延・犬石ら[29]はマイカの高電界電気伝導を Poole−Frenkel 型に帰している。田中・犬石ら[9]はポリカーボネートに対して、

Nakataら[30]はポリアクリルニトリルでやはりこの型の電流を認めている。Poole−Frenkel 効果の場合は浅いトラップと深いドナーを仮定すると $\log\sigma-\sqrt{F}$ の傾きはSchottky 効果と一致するからこの傾きの値だけでどちらの効果が起っているかを判断するのは危険である。しかし上記の報告例を見ても伝導電流は電極の性質によるよりむしろ絶縁物のバルクの性質によっていることが認められている。本実験においてもポリエチレンの酸化が進行すると2乗則領域および急増領域が低印加電界側へずれること、未処理ポリエチレンでは電流急増域がかなり高電界にあるらしく実験の印加電界範囲（第2.14図ではほぼ0.5MV／cm以下）では電流急増域が認められなかったこと、高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンとでは2乗則領域および電流急増領域の始まる電界が違うことなどいずれも電極効果よりむしろポリエチレンのバルクの性質によるものと考えられる。ポリエチレンの光電流の光強度に対す依存性[12]から深いドナーが存在することは期待できる。また後述の熱刺激電流の測定結果から比較的浅いトラップが存在していることが分かっている。



第2.22図　$\log(I/V)-\sqrt{V}$ 特性の高電界における直線の傾きと理論値との比較

以上のことからポリエチレンにおいて浅いトラップと深いドナーが存在する単純なモデルを考え、高電界電気伝導機構をPoole−Frenkel 効果で十分に説明できることが分かる。このモデルでの伝導帯の電子濃度n，および導電率σは、仮りに深いドナーがPoole−Frenkel 効果にあずかるとして、次の式から求めることができる。

ここで、トラップとドナーとの濃度とエネルギー準位をそれぞれN_t, E_t, N_d およびE_d、トラップ準位とドナー準位の電子濃度および伝導帯準位の有効状態濃度をそれぞれn_t，n_d，およびN_c．フエルミ準位をζとすると、もちろん$E_t > \zeta > E_d$ であるから

$$\left.\begin{aligned} n &= N_c \exp\left(-\frac{E_c-\zeta}{kT}\right) \\ n_t &= N_t \exp\left(-\frac{E_t-\zeta}{kT}\right) \\ n_d &= \frac{N_d}{1+\exp\left(\frac{E_d-\zeta}{kT}\right)} \\ N_d &= n_d+n_t+n \doteqdot n_d+n_t \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (2.13)$$

(2.13)式からnを求めると、

$$n = N_c\sqrt{\frac{N_d}{N_t}} \exp\left\{-\frac{E_c-(E_t+E_d)/2}{kT}\right\} \cdots (2.14)$$

深いドナーがPoole−Frenkel 効果にあずかるとしているから高電界導電率は、

$$\sigma = q\mu N_c\sqrt{\frac{N_d}{N_t}} \exp\left\{-\frac{E_c-(E_t+E_d)/2}{kT}\right\} \times \exp\left(\beta_p\sqrt{F}/2kT\right) \cdots (2.15)$$

と求まる。ただしqおよびμは電子電荷および電子移動度である。

前述したように2乗則領域の現われる電界ではすでに電子注入が起つていると考えられるから、ドナーは注入電子で充満されていてトラップと伝導帯の各電子には注入電子n_i が配分されていると考えることもできる。すなわち

$$n_i = n + n_t \ (\equiv \alpha N_t) \qquad \cdots\cdots(2.16)$$

が成立する。こゝでαは注入レベルである。

この場合、伝導帯電子濃度は次の2式から求められる。

$$n = N_c \ \exp\left(-\frac{E_c - \zeta}{kT}\right) \qquad \cdots\cdots(2.17)$$

$$n_t = \frac{N_t}{1 + \exp\left(\frac{E_t - \zeta}{kT}\right)} \qquad \cdots\cdots(2.18)$$

これからまず

$$n(N_t - n_t) = N_c \ n_t \ \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \qquad \cdots\cdots(2.19)$$

が求まり、$N_t - n_t \fallingdotseq n$, $n_t = \alpha N_t$ とおくなら、さらに浅いトラップがPoole−Frenkel 効果にあずかるとすると(2.19)式から直ちに

$$n = \sqrt{\alpha N_c N_t} \ \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{2kT}\right) \times \exp\left(\beta_p \sqrt{F}/2kT\right) \qquad \cdots\cdots(2.20)$$

および

$$\sigma = q\mu\sqrt{\alpha N_c N_t} \ \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{2kT}\right) \times \exp\left(\beta_p \sqrt{F}/2kT\right) \qquad \cdots\cdots(2.21)$$

と求まる。これらいずれのモデルでも $\log(I/V)-\sqrt{V}$ 曲線の高電界における傾きがSchottky放出の場合と同じ値となることを示し、実験結果を説明することができる。これら二つのモデルで大きく相違することはPoole−Frenkel 効果にあずかるのがドナーであるかトラップであるかということである。ドナーであれ、トラップであれPoole−Frenkel 効果にあずかるためには、電子を捕えていない時には正に荷電し電子を捕えて中性となる必要がある。[19]

酸化ポリエチレン中のカルボン酸を例にとると、これはPoole−Frenkel 効果にあずかり得るトラップとして期待できる。まずカルボニル基の〃立ち上がり〃[31]によってC＝0結合のπ電子は酸素原子に強く曳っぱられる。この結果 C−O−H の結合電子は順次炭素原子の方向へ偏位し、水素原子は幾分プロトン化する。すなわち正荷電した浅いトラップとなることが期待できる。後述の熱刺激電流の実験からカルボニル基濃度と特定の熱刺激電流ピーク曲線との間に比例関係が認められカルボン酸はこのようなトラップの一つのsite と考えられる。

（2.21）式で一定電界のもとでαが変化しないとすると、トラップ濃度の増加とともに導電率が増加することが期待できる。これは第2.14，2.15および2.17図の実験結果と定性的に一致する。しかし（2.15）式はトラップ濃度が増加すると導電率が低下することを示す。

第2.14および2.15図から低電界における電流の活性化エネルギーが高電界における活性化エネルギーより小さいことが分かる。これ

は（2.15）および（2.21）式では説明できない。ポリエチレンのように電子移動度のきわめて小さい[(2)(3)]絶縁物では移動度に活性化エネルギーを考慮したモデルを採用する必要があるが、こゝでは理論的な厳密性は犠牲にしている。移動度に関する知見が少ない現状では止むを得ないであろう。移動度の活性化エネルギーが高電界で増加する[(32)]なら、高電界電流の活性化エネルギーが低電界における活性化エネルギーより大きくなる事実を説明できるかも知れない。

2.7 結　言

合成高分子材料は天然材料に代り新しい優れた電気絶縁材料としてきわめて多岐にわたって使用されているがさらに優れた高分子材料の開発が望まれている。高分子材料の研究も基礎・応用と非常に広範囲にわたり行なわれているが、電気絶縁破壊の前駆現象としての電気伝導過程を低電界から高電界にかけてその機構を解明するために調べるという重要な問題がある。

高分子絶縁材料の電気伝導現象を調べるにあたり、これら材料が単結晶でもなければ純化精製も容易でないという電気物性の測定上の障害が存在するが、もし高分子物質中に既知の構造変化を与えてそれと電気伝導特性との対応を求めることができれば目的は達せられる。本章ではこのような考えのもとに電子線照射および酸化ポリエチレンを用いて電気伝導特性を調べた。

ポリエチレンなど高分子絶縁材料の電気伝導機構としてホッピングモデルがある。また Fowler がポリエチレンなどの X 線誘起電流の説明

に試みて以来よく採用されている修正したエネルギー帯モデルがある。本論文では便宜的に浅いトラップと深いドナーがある場合のエネルギー帯モデルを用いた。したがって移動度に関しては触れることができない。

ポリエチレンなどでは移動度がきわめて小さくその上熱平衡時の伝導電子濃度が小さいから、電極からわずかな電子注入が起っても容易に電荷不平衡を生じ空間電荷制限電流が流れる。ポリエチレンでは電子線照射で導電率が低下し結晶質領域の深いトラップ濃度が増加し、酸化によって主として非晶質領域に比較的浅いトラップが導入されることが分かった。このようなトラップのある場合の空間電荷制限電流をポリエチレンで観測することができた。

空間電荷制限電流に続いて電流が急増することを観測したが、これはトラップが充満した時に起る現象ではなく、それ以前において他の効果によって起る現象であると結論した。電流急増領域で $\log(I/V)$ 対 $\sqrt{V}$ プロットが直線となり、その直線の傾きは電極からのSchottky放出の場合の理論値に近いことが分かった。しかしポリエチレンの電流対電圧特性がバルクの性質によることからSchottky効果よりむしろPoole−Frenkel 効果が高電界で起っていると結論した。傾きの大きさを説明するためには、浅いトラップと深いドナーとを持つエネルギー帯モデルが妥当であることが分かった。浅いトラップの存在を仮定すると観測された種々の電気伝導特性をうまく説明することができた。

片面酸化ポリエチレンの電流対電圧特性に極性効果が認められ、酸

化ポリエチレンのトラップは電子トラップであると推定された。

電子線照射，酸化および未処理ポリエチレンの電流対電圧特性は現象的には低印加電界側からオーム則領域，空間電荷制限伝導領域および電流急増領域と分けることができる。

(1) 犬石・渡辺：電気絶縁材料シンポジウム予稿集，P 3（昭.43）

(2) F.N. Coppage and R. G. Kepler : IEEE Trans, NS−13 127(1966)

(3) E. H. Martin and J. Hirsch : Solid State Communications, 7,297(1969)

E. H. Martin and J. Hirsch : ibid 7, 783(1969)

E. H. Martin and J. Hirsch : J. Appl. Phys. 43, 1001(1972)

(4) J. F. Fowler : Rroc. Roy. Soc., A236, 464(1956)

(5) A. Rose : RCA Rev, 12, 362(1951)

A. Rose : Phys. Rev, 97, 1531, 1538(1955)

(6) G. Lengyel ; J. Appl Phys., 37, 807(1965)

(7) A. C. Lilly, Jr. and J. R. McDowell : J Appl. Phys, 39, 141(1968)

(8) 天川・犬石ほか：電学誌，84，129(昭39)

(9) 田中・犬石：電学誌，86, 1131(昭41)

(10) K. Yahagi and A. Danno : J. Appl. Phys., 34, 804(1963)

(11) A. Charlesby and R. H. Partridge : Proc. Roy. Soc., A271, 170, 181 (1963), A 283, 312, 329(1965)

R. H. Partridge : J. Polymer Sci., A3, 2817 (1965)

(12) T. Tanaka and Y. Inuishi : Japan J. Appl. Phys., 6, 1371(1967)

(13) L. Friedman : Phys. Rev., 133, A1668(1964)

(14) K. W. Böer : J. Non-Cyst. Solids, 4, 583(1970)

(15) Y. Watanabe. et al., : Japan J. Appl. Phys., 7, 854(1968)

(16) A. van Roggen : 1965 Ann. Rept. Conf. on E. I. P3

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

(18) J. Frenkel : Phys. Rev., 54, 647(1938)

(19) J. G. Simmons : Phy. Rev., 155, 657(1967)

(20) L. H. Cross, et al. : Disc. Farady Soc., No 9, 235(1950)

(21) F. M. Rugg. et al. : J, Polymer Sci., 13, 535(1954)

(22) Y. Toriyama et al : AIEEE EI-2, 83(1967)

(23) 日本物理学会編 :高分子の物理, P338(昭.42)朝倉書店

(24) A. van Roggen : Phys. Rev. Letters, 9, 368(1962)

(25) M. Ieda. et al. : J. Phys. Soc. Japan, 18, 1103(1963)

(26) 宮内・矢作ら :電学誌, 92-A, 36(昭.47)

(27) 沢・家田ら :電学誌, 90, 956(昭.45)

(28) 稲垣・篠原 :電学誌, 81, 1077(昭.36)

(29) 松延・犬石ら :電学誌, 91, 1168(昭.45)

(30) O. Nakata and T. Hirai : Rep. Progr. Poly. Phys. Japan, 8, 339(1965)

(31) 井本 :有機電子論 I, P53 (昭.41) 共立出版

(32) N. F. Mott : J. Non-Crys. Solids, 1, 1(1968)

第3章　酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流

3.1　緒　　言

前章でも述べたように、高分子絶縁材料においても電荷担体トラップが存在しまた電子性伝導が行なわれていることを裏づける実験事実は多数報告されている。

Fowler[1]が高分子のエックス線照射中誘起電流を半導体の電子トラップをもつエネルギー・バンド理論の適用によって説明することに成功して以来、この種の光電流に関する研究報告が多数の研究者によってなされてきた。

Charlesby・Partridge[2][3]らは紫外線およびガンマ線照射ポリエチレンの熱けい光実験から0.03，0.2および0.5 eV の深さの3種のトラップをそれぞれ結晶領域、結晶表面および非晶領域に対応させた。Iedaら[4]はポリエチレンの深いトラップは結晶質領域に存在するとし、Yahagiら[5]はガンマ線誘起電流から深いトラップは結晶質領域に、浅いトラップは非晶質領域に存在すると推定した。さらにHartman・Armstrongら[6]によってポリエチレンなどの高分子でエレクトロ・ルミネセンスが観測されるにいたって高分子中にトラップが存在することはさらに明白になった。最近矢作ら[7]もArmstrongらと同じ実験的結論を得ている。

高分子中にトラップが存在することは、この種の実験以外にパルス電子線誘起電導およびパルス・エックス線誘起電導の方法によっても

確められている。[8][9][10] Coppage ら[8] はパルス・エックス線を用いて電子の捕獲過程を追求している。このような方法によるとトラップの存在を確認するだけに留まらずさらに電荷担体の種類（電子および正孔）別の移動度、寿命したがって電気伝導の主役は電子か正孔かの解答をも得ることができる。Coppage[8] はポリスチレンの電子移動度を 10^{-3} (cm^2/V・sec) とし Martin・Hirsch ら[10] は同じくポリスチレンを用いて正孔移動度を $10^{-5} \sim 10^{-6}$ (cm^2/V・sec) と求め正孔伝導が支配的であるとした。

高分子の帯電現象は古くから知られていた。これに関しては主として工業的見地から帯電防止を目的とした研究が進められて来たが、最近高分子の帯電現象が電子写真，静電発電機[12]をはじめ多くの積極的利用の目的で活発に研究されだした。また高分子物質内に半永久的に電荷が保存される現象すなわち高分子エレクトレットの現象も、高分子エレクトレット・マイクロフオン[11]などの機能素子として開発利用が行なわれその将来性が大いに期待されている。このような実用化研究と併行して高分子エレクトレットの生成機構を解明するための基礎的研究も盛んに行なわれだした。[13]～[17]

Lilly ら[14][15]，Perlman ら[16] は高電界帯電およびコロナ帯電したマイラを用いて熱刺激電流の手法によってトラッピング・パラメータを求めた。Lilly ら[14]は短時間高電界印加によって熱刺激電流を観測し、電子および正孔両担体が注入されると推定した。Perlman ら[16]はそれぞれ 0.55，0.85，1.4 および 2.2 eV の深さの 4 種のトラップを決定しまたトラップ濃度を約 10^{16} (cm^{-3}) と推定した。

このように高分子中のトラップのエネルギー位置とかその濃度に関してはかなり多くの信頼のおける知見が得られるようになってきたが、なおトラップの実態に関してはほとんど研究がなされていないといえる。

前章において電子線照射ポリエチレン，酸化ポリエチレンの電気伝導特性からトラップが存在することを推定した。このトラップのエネルギー深さ、トラップ濃度、およびトラップの実態などを明確にする目的で酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流を測定した。ポリエチレンの物質構造を変化してそれと熱刺激電流との対応を見ることは、トラップの実態を知る上で有効な手段であると考えられる。

3．2　熱刺激電流の測定原理

一般に高分子物質中における電子のSchubweg（飛程：$\mu\tau F$；μは電子の移動度，τは電子の寿命，Fは電界強度）はきわめて短い。試みにMartin・Hirschら[10]のデータを用いて概算してみる。マイラで$\mu\tau$は10^{-10} cm^2/V，電界強度はほぼ3×10^6 V/cmであるからSchubwegは3×10^{-4} cmすなわち3μmとなる。したがって電極から注入された電子の大多数は陰極近傍数ミクロンの場所に存在するトラップに捕えられて、そこに負性空間電荷層を形成すると考えられる。Seiwatz[18]はコロナ放電によつてマイラ中に注入した電荷の平均注入深さを1μmと求めた。Perlman[16]も同様の結果を得ている。このように陰極近傍のごく限られた場所に負の空間電荷層を持つ高分子フイルムを短絡して一定の温度上昇率で加熱すると外部回路にいわ

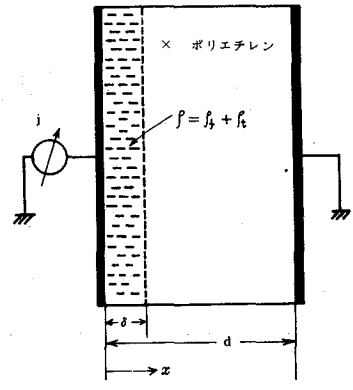
ゆる熱刺激電流が流れ、温度の上昇とともに試料特有の温度でいくつかの電流ピークが現われる。この際熱刺激電流の測定にあたり外部から電界を加える必要はない。それは、試料自身内部に空間電荷電界を持っているからである。この点は、試料全面一様に光照射されたと考えられるCdSなどの熱刺激電流の測定にあたり外部印加電界を必要とするのと趣が異なる。Perlmanら[16]は上述の考えに基づいて高分子の熱刺激電流の理論式を導いた。以下に概要を説明する。

第3.1図に熱刺激電流測定の原理図を示す。試料フィルム厚さをd，電子の平均注入深さをδ，空間電荷濃度を

$\rho\ (=\rho_f+\rho_t=qn_f+qn_t)$

さらにδ≪dとする。

こゝでnは電子濃度でさり、ρ およびnの添字fおよびtはそれぞれ自由電子およびトラップに捕えられている電子を意味する。



第3.1図　熱刺激電流測定原理図

また簡単のためρは場所的に均一とする。

空間電荷層内に単位断面積をもつ微小体積 dx 内の自由電子は電界F(x)で駆動される。この電子の動きに基づく外部回路電流[19]をdjとすると、

$$dj=\rho_f\,dx\,v(x)/d=J(x)\,dx/d \qquad \cdots\cdots(3.1)$$

$$F(x)\doteqdot\rho(x-\delta)/\varepsilon \qquad \cdots\cdots(3.2)$$

$$J(x)=\rho_f\mu F(x) \qquad \cdots\cdots(3.3)$$

さらにこの3式から空間電荷層全体の自由電子の動きに基づく外部回路電流 j が求まる。

$$j = \int_0^{\delta} dj = (\mu q^2 \delta^2 / 2\varepsilon d)\, n_f\, (n_f + n_t) \qquad \cdots(3.4)$$

$$\fallingdotseq (\mu q^2 \delta^2 / 2\varepsilon d) \cdot n_f\, n_t \qquad \cdots(3.5)$$

こゝで、$\upsilon(x)$は電子速度、εは試料誘電率、また（3.2）式では$\delta \ll d$の、（3.5）式では$n_f < n_t$の仮定を行なっている。

一方連続の方程式および rate equation から

$$(1/q)(\partial J/\partial x) = dn_f/dt + dn_t/dt + n_f/\tau \qquad \cdots(3.6)$$

$$dn_f/dt = -n_t/\tau_T + n_f(N_t - n_t)S\upsilon \qquad \cdots(3.7)$$

あるいは、2式からdn_t/dtを消去して

$$dn_f/dt = n_t/\tau_T - n_f/\tau - n_t(N_t - n_t)S\upsilon + (1/q)(\partial J/\partial x) \qquad \cdots(3.8)$$

こゝで、τは自由電子の寿命，Ntはトラップの有効濃度，Sは電子捕獲断面積，υは電子の熱速度，τ_Tはトラップにおける電子の寿命である。さらにkをボルツマン定数，Tを絶対温，Ea をトラップのエネルギ深さ，とすると

$$\tau_T = \tau_0 \exp(Ea/kT) \qquad \cdots(3.9)$$

これ以後の議論は全く Haering・Adams [20] のそれと同じである。ずなわちトラップから伝導帯に熱励起された電子はすべて再結合中心に落ち込んで再結合するが、トラップに再び捕えられることはないと考える。この仮定のもとでは、自由電子の寿命はきわめて短いから、（3.10）式の近似ができる。

$$n_t/\tau_T \fallingdotseq n_f/\tau \qquad \cdots(3.10)$$

したがって　$dn_f/dt=(1/q)(\partial J/\partial x)$　…(3.11)

$dn_t/dt=-n_t/\tau_T$ あるいは　$n_t=n_{to}\ \exp(-\int dt/\tau_T)$　…(3.12)

ただし、n_{to} はトラップに最初捕えられていた電子濃度である。

さて、温度上昇率は β で一定とし、(3.5)，(3.9)，(3.10) および (3.12) の式を用いて熱刺激電流 j が求まる。

$$j=\frac{\mu(q\delta n_{to})^2}{2\varepsilon d}\frac{\tau}{\tau_0}\exp\left[-\frac{Ea}{kT}-\frac{2}{\beta\tau_0}\int_{T0}^{T}\exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right)dT\right] \quad \cdots(3.13)$$

(3.13) 式において、積分項の前に 2 が付いていることを除けば、この式は、Haering・Adams[20] の求めた外部印加電界のある場合の熱刺激電流の式と形式的に同じである。

熱刺激電流のピークの低温側立ち上がり部分では (3.13) 式の積分の項は省略できて (3.14) 式で近似できる。

$$j=\frac{\mu(q\delta n_{to})^2}{2\varepsilon d}\cdot\frac{\tau}{\tau_0}\exp\left(-\frac{Ea}{kT}\right) \quad \cdots(3.14)$$

この式は、電流の対数対温度の逆数のプロットから活性化エネルギー Ea が求まることを示し、Garlick・Gibson の Initial rise method[21] と呼ばれる方法である。トラップのエネルギー位置の決定だけが目的の場合はこの方法が最も簡単でよい。さらにトラップの電子濃度 n_{to} は

$$n_{to}=(Q/q\delta S)(2d/\delta) \quad \cdots(3.15)$$

から計算できる。こゝで、Q は外部回路を流れた全電荷量すなわち熱刺激電流曲線下の面積，S は試料の電極面積である。

以上の理論は、ただ一種類のトラップが存在するだけと想定して求められたもので、熱刺激電流ピークが孤立している場合には（3.14）式が直ちに適用できる。実際にはそのようなことはまれで、複数個の熱刺激電流ピークの重なり合った複雑な電流曲線が得られる。二つ以上の電流ピークが重なり合っている場合は各ピークを分離孤立化する必要があり、そのためにはCowell・Woodsの Thermal cleaning method [22]がある。しかしこの方法はかなりやっかいな手続きを必要とする欠点をもっている。この他に複雑な熱刺激電流曲線でEa を知るために用いられる方法として、部分加熱（Partial heating method）の方法がある。[16]

3.3 実験方法および試料

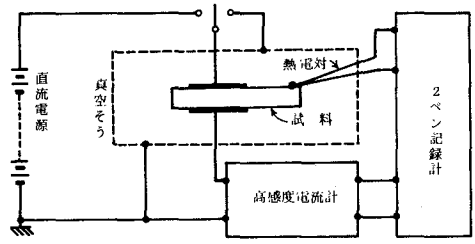
試料両面に直径35㎜φの円形のアルミニウム真空蒸着膜を付けて電極とした。試料を2枚のマイカ板および銅板ではさみ、これを直径60㎜φ，長さ100㎜の円柱形銅ブロックに取付けた。銅ブロックには加熱用ヒータが埋め込まれ、さらに寒剤容器のステンレス・パイプが溶接されている。

銅板は試料の温度分布を均等にするために、マイカ板は電気絶縁のために用いた。装置全体を10^{-6} ㎜Hg 程度の真空そう内に設置し実験はすべて真空中で行なつた。一定温度に保持された試料に一定時間直流電圧を印加し続いて液体窒素の寒剤で約120°Kまで冷却した。

試料が十分に冷却した後電源を取り去り試料を短絡する。20分経過後に試料をゆつくり一定の温度上昇率で加熱した。熱刺激電流は高感

度電流計を用いて測定した。この電流計出力を、試料に接触させた熱電対の起電力とともに2ペン・レコーダで同時に記録した。

第3.2図に測定回路のブロックダイヤグラムを示す。電流計は常に試料とアース間に接続されたままである。熱刺激電流の方向は試料充電時の電流方向と反対の方向、すなわち通常の放電電流の方向を正とした。



第3.2図　熱刺激電流測定装置のブロック・ダイヤグラム

試料の充電は、通常は室温あるいはそれ以上の温度で行なったが、一部の実験においては試料をほゞ120°K に冷却した後に充電を行ない熱刺激電流を求めた。充電時の試料温度が比較的高い場合を高温充電　低い場合(120°K)を低温充電ということにする。実験結果の信頼性を増すために同一試料に対して、同条件下での実験を少くとも2回以上繰り返した。したがってポリエチレンの融点近くの温度まで試料を加熱することは、再度の実験に支障をきたす恐れがあり、高温充電とはいえそのような高い温度での実験は行なわなかった。

得られた熱刺激電流曲線から、トラップのエネルギー深さ、電流ピークの現われる温度、トラップされた電荷担体の濃度すなわちトラップ濃度などを求めるために、Cleaning method[22]，部分加熱[16]，あるいは Initial rise method[21]などを適用した。これらの方法の要点は次節においてそのつど記述されるであろう。

なお使用試料は前章で説明したポリエリレンである。本章では特に厚さ５０μmのものを用いた。こゝでは前章第2.9図の酸化ポリエチレンの赤外吸収スペクトルにおいて、波数１２８０および１６３５ cm^{-1} に吸収ピークをもつ試料をも用いた。この吸収ピークはポリエチレンを一酸化窒素ガス中に長時間暴露しておくと現われてくる。これはToriyamaら[23]によってニトロ基に帰属された。一酸化窒素ガス中に暴露したポリエチレンの赤外吸収スペクトルの一例を第2.9図に示した。オゾンおよび一酸化窒素ガスどちらで処理された試料でも詳細に赤外吸収スペクトルを検討してみると吸光度の大小は別としてすべて波数１７１５，１６３５および１２８０ cm^{-1} に吸収ピークが認められる。ただオゾン処理の場合はカルボニル基がきわめて多く作られ一酸化窒素ガス処理の場合はニトロ基の方が多く生成されるという違いがあるだけで現在の所、これらの構造変化を単独に作り出すことはむりである。

3.4 実験結果

3.4.1 ポリエチレンの熱刺激電流曲線の概観

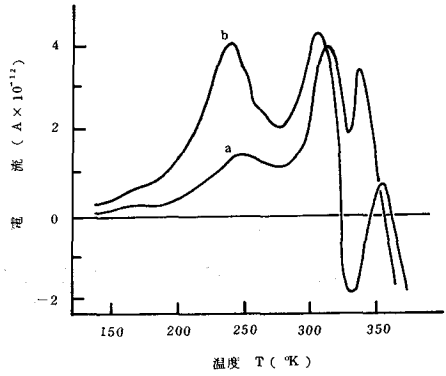
本実験においては実験結果の再現性に関して熱刺激電流の測定温度領域を二つに大別できる。３００°Ｋ以下の領域では、充電電圧が同じであれば充電時の試料温度にほゞ関係なく再現性のよい結果が得られた。一方３００°Ｋ以上の領域ではかりに一定の充電電圧および一定の充電温度の条件下でも熱刺激電流曲線は実験のたびごとにいろいろ変化し再現性がよくない。ある試料では電

流の方向が逆転する現象も認められた。

酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流曲線の代表例を第3.3, 3.4，3.5，3.6 図に示す。たとえば第3.4図において、b曲線とc曲線とは充電時の温度が異なるだけで他の条件は同じにして求められたものであるが、上述の事実すなわち高温領域で熱刺激電流が複雑に変化し再現性が悪いことが明らかに認められる。また高温領域において熱刺激電流の方向逆転が現われていることが他の試料においても認められる。電流逆転の現象に関して一般に、この現象が現われるのは試料の充電温度より少し高い温度領域においてであるといえる。このように再現性が悪いこと、電流の逆転現象が現われることの原因は現在の所判然としないがおそらく試料の冷却過程に原因の一つはあるように考えられる。300°K以下の温度領域では再現性の良い結果が得られることが分かる。

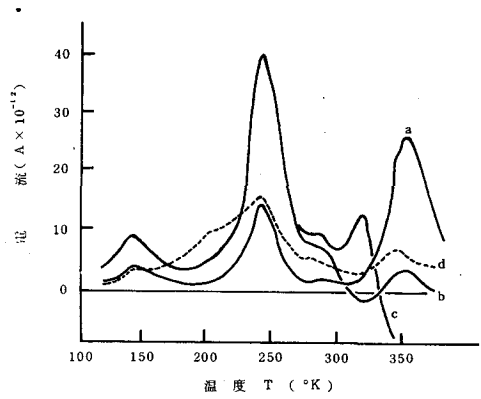
第3.3，3.4図を比較して、未酸化ポリエチレンの熱刺激電流は酸化ポリエチレンのそれにくらべて非常に小さいが、300°K 以下の温度範囲で両曲線の形は定性的にはよく一致していることが分かる。

また両図からポリエチレンの熱刺激電流は酸化の進行とともに増加して行くことがうか



充電時間：60min，充電温度：50℃
温度上昇率：4.2 ℃ /min
充電電圧：a－2KV，b－2.3KV

第3.3図 未酸化高密度ポリエチレンの熱刺激電流曲線



充電時間：70min，温度上昇率：4.1℃／min

a	D＝0.2	1 KV	80℃
b	D＝0.2	1.9 KV	0℃
c	D＝0.2	1.9 KV	40℃
d	D＝0.12	1.7 KV	20℃

（1715cm^{-1}）

第3.4図　酸化高密度ポリエチレンの
熱刺激電流曲線

がわれる。

充電電圧が比較的低い場合は第3.4図a曲線に認められるように300°K以下で熱刺激電流は単純である。しかし充電電圧が増すと200°K近傍に新しく電流ピークが現われる。このことは、第3.5 3.6図では明らかである。試みに第3.4図のb，c曲線の250°K近傍の電流ピークの低温側立ち上がり部分において、電流のアレニウス・プロットを行なうと第3.7図に示すように二つの直線が得られる。同図には、比較のために第3.5図の曲線の同様のプロットを

D_{1715} = 0.38, 1.35℃/min

充電：1.7 KV, 70min

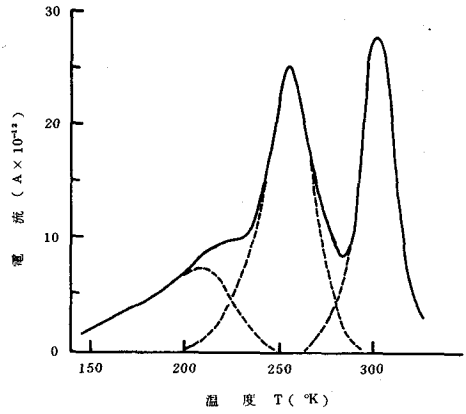
23℃

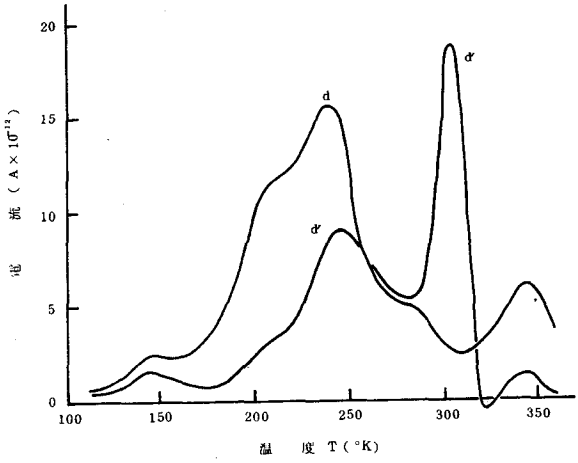
第 3.6 図

酸化低密度ポリエチレンの

熱刺激電流曲線

（点線…孤立化電流ピーク）





d…D_{1715} = 0.12

d_{1635} = 0.1

1.7 KV, 25℃

4.1℃/min

d…D_{1715} = 0.07

d_{1635} = 0.05

1.7 KV, 50℃

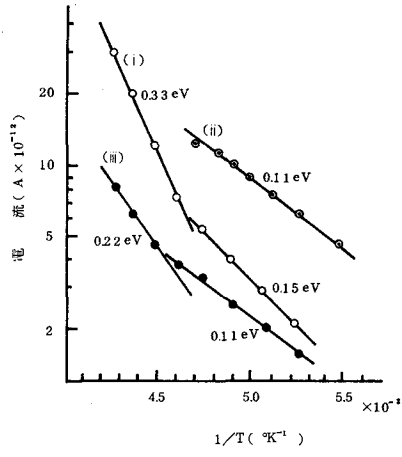
3℃/min, 70min 充電

（第 3.4 図 d 参照）

第 3.5 図　酸化高密度ポリエチレンの熱刺激電流曲線

（波数 1635 cm^{-1} に赤外吸収ピークをもつ試料）

も示す。電流のアレニウス・プロットが二つの直線から成っていることは、この温度領域に熱刺激電流のピークが二つ存在することを示している。これらのアレニウス・プロットの直線の傾きから電流の活性化エネルギーが求まる。それぞれ第3.7図に付記した。しかし二つの電流ピークが影響し合つているためにこの値は正しい活性化エネルギー値を与えてはいない。なお第3.4図d曲線は第3.5図d曲線と同じ曲線であり、第3.4図の他の曲線とは異なつた試料に対する熱刺激電流の曲線である。すなわち第3.4図d曲線の試料は赤外吸収スペクトルにおいて波数1635，1280cm^{-1}にもかなりの吸収ピークが認められたポリエチレンであり、他の曲線（a，b，c）はこの吸収ピークがほとんど認められなかったポリエチレンに対するものである。



(i) 第3.4 図のd曲線

(ii) 第3.5 図のd曲線

(iii) 第3.5図のd′曲線

第3.7図　200°K 近傍の熱刺激電流のアレニウスプロット

結局、ポリエチレンの熱刺激電流は、本研究の実験条件の範囲内では300°K 以下の温度領域において、四つの電流ピークが存在することが分かった。

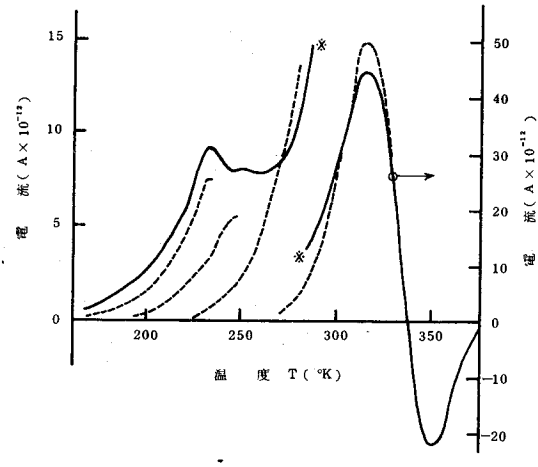
なお300°K以上の測定温度領域においても少くとも二つ以上の電流ピークが存在するようであり、電流逆転の現象など興味が持たれるが、現実験段階では結果の再現性が悪いため熱刺激電流の解析は行なわなかった。

3.4.2 熱刺激電流の解析

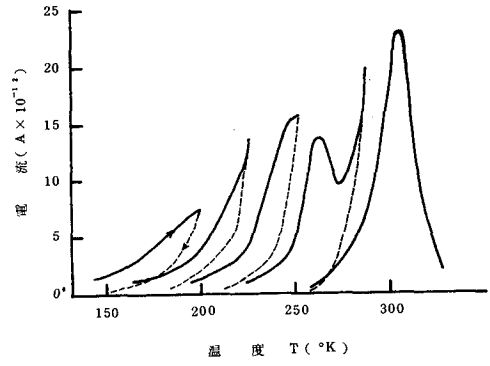
前節で述べたように、ポリエチレンの熱刺激電流曲線は300°K以下の温度範囲で四つの電流ピークから成り立つていることが分かった。すなわち4種の電荷担体トラップが存在することが分かった。これら各ピークに対応するトラップのエネルギー準位を決定するために部分加熱の方法[16]を用いた。第3.3図から分かるように未酸化ポリエチレンの熱刺激電流は非常に小さくて十分な解析が困難であったので、もつぱら酸化ポリエチレンについて解析した。

第3.8，3.9図にそれぞれ酸化高密度ポリエチレン酸化低密度ポリエチレンの部分加熱実験の結果例を示す。第3.8図を例にとり方法の概要を説明する。

まず完全な熱刺激電流の曲線を同一条件下で2度求め再現性の良いことを確認す



第3.8図 酸化高密度ポリエチレンの部分加熱（点線）実験の例



D＝0.38，1.6℃/㎜　充電：1.7KV，80㎜，20℃

第3.9図　酸化低密度ポリエチレンの部分加熱実験の例

実線：部分加熱時の電流曲線

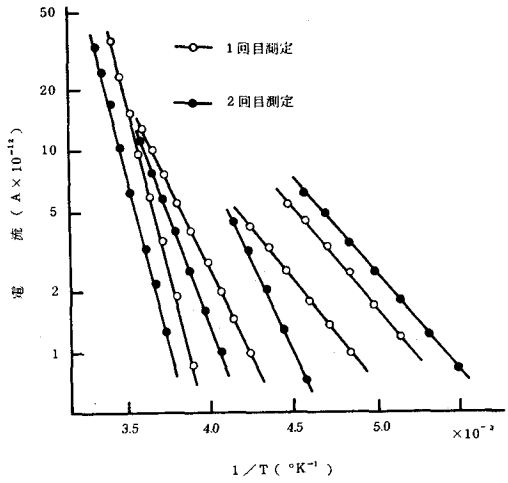
点線：急冷時の電流曲線

る。再度試料を充電・冷却する。低温側から適当な温度間隔を設けて加熱，急冷，加熱の操作を繰り返して行き、部分的に熱刺激電流を求める。第3.8図の破線の曲線がそれである。理想をいえば各加熱温度の間隔は小さいほどよろしいが、試料急冷から次の加熱までかなり時間を消耗するので、余り小さく分割しなかった。しかし同一試料に対して再び部分加熱の実験を行なった。2度目の実験では部分加熱時到達する温度を最初のものとずれるようにした。

このようにして部分的に得られた熱刺激電流のアレニウス・プロットを行なう。高密度および低密度ポリエチレンに関してそれぞれ第3.10図および第3.11図に、アレニウス・プロットを示す。両図の各直線の傾きから電流の見かけの活性化エネルギーが求まる。この活性化エネルギーを、各部分加熱時に達した加熱温度の関数と

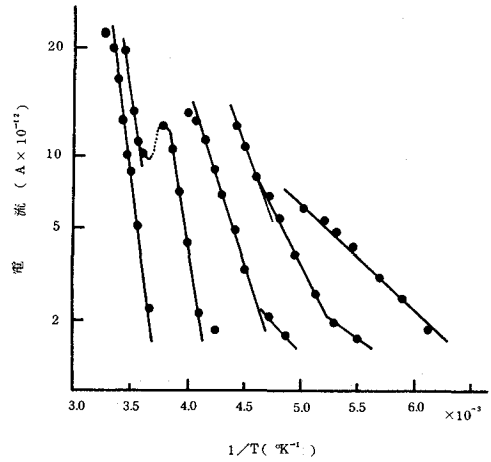
して再びプロットすると、それぞれ第3.12図および第3.13図が得られる。これらの曲線において三つのプラトウ部分が存在し、酸化高密度ポリエチレンでは0.17，0.35，0.62eV の活性化エネルギーが各プラトウ部に対応し、酸化低密度ポリエチレンでは0.09，0.3，0.75eV が対応していることが分かる。なお第3.4図から分かるように150°K 近傍の熱刺激電流ピークは最初から孤立しているから、上述の部分加熱実験の対象としなくてよい。

熱刺激電流の各ピークが最大となる温度（Tm）各ピークに寄与するトラップからの放出電荷量(Q)すなわちトラップ濃度（n_{to}）などを知るためには、かなりやつかいではあるがCleaning method [22] を用いて各熱刺激電流ピークを分離する必要がある。実験方法は前述の部分加熱と同じである。第3.5図d曲線に対して行なつた結果を第3.14図に示す。また低密度ポリエチレンの結果はすでに第3.6図に示しておいた。

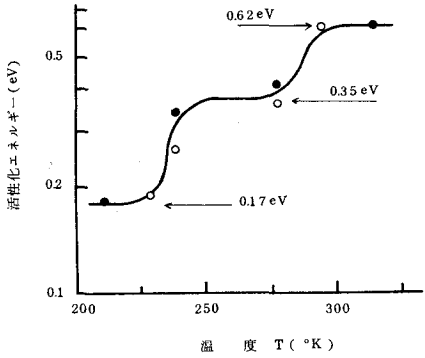


第3.10図　第3.8図の熱刺激電流のアレニウス・プロット

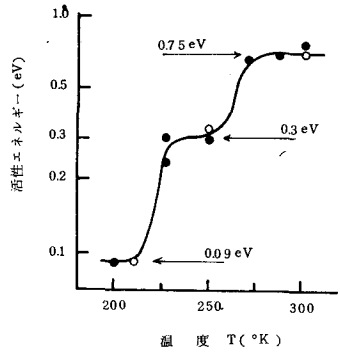
第3.14図において、図中に記入してある数値は低温側から数え



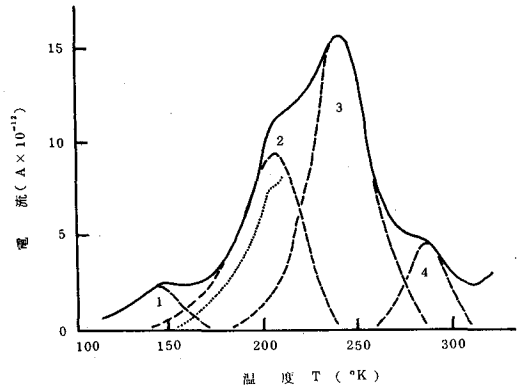
第3.11図　第3.9図の熱刺激電流のアレニウス・プロット



第3.12図　酸化高密度ポリエチレンの熱刺激電流ピークの活性化エネルギーの決定（第3.10図）



第3.13図　酸化低密度ポリエチレンの熱刺激電流ピークの活性化エネルギーの決定（第3.11図）



実線：完全な熱刺激電流曲線

破線（1～4）：孤立化後の熱刺激電流曲線

点線：1番ピーク消去後の熱刺激電流曲線の例

第3.14図　高密度酸化ポリエチレンの熱刺激電流ピークの分離

た各ピークの番号で今後この番号によって各ピークを呼ぶことにする。第2番目ピークを分離する方法を説明する。

まず第1番目ピークをクリーニングするために約190°K近辺まで試料を加熱し直ちに急冷する。次に第2番目ピークが消去できると推定される温度（約230°K）まで部分加熱を行ない急冷する。この場合の熱刺激電流は図中点線で示したように元の熱刺激電流にくらべて小さくなつている。最後に加熱して第3番目ピーク以後の熱刺激電流を求める。第1回目，第3回目の部分加熱によつて得られた熱刺激電流を元の熱刺激電流から引き去れば所期の電流ピークが分離される。しかしある電流ピークを消去する際、より高温側の

熱刺激電流に寄与する電荷担体が一部消失するため次回の部分加熱によって求められた高温側の熱刺激電流の値は本来のそれよりも減少している（第3.14図，点線）。このために補正を行なう必要がある。[16]第3.14図の各熱刺激電流ピークの低温側立ち上がり部分におけるアレニウス・プロットの直線の傾きから活性化エネルギーが、第1番目ピークから順にそれぞれ、0.087，0.15，0.3および0.6 eV と求まった。また第3.6図においては、それぞれ、活性化エネルギーは、第2番目ピークから順に、0.1，0.32および0.75 eVと求まった。

熱刺激電流各ピークの分離ができると、Tm，Q，さらに n_{to} が求まる。

第3.1表　結果のまとめ

高密度ポリエチレン

ピーク番号	1	2	3	4
Tm(°K)	140	225	245	300
E_a(eV)	0.09	0.17	0.35	0.62
n_{to}(cm^{-3})ⓐ	8×10^{14}	3.6×10^{15}	6.2×10^{15}	1.2×10^{15}

低密度ポリエチレン

ピーク番号	1	2	3	4
Tm(°K)	×	210	250	305
E_a(eV)	×	0.11	0.3	0.75
n_{to}(cm^{-3})ⓑ	×	1.2×10^{16}	2.3×10^{16}	2×10^{16}

ⓐ：D=0.12（1715cm^{-1}）の試料；　×：存在するが決定せず

ⓑ：D=0.38（　〃　）　〃　；　1.7KV，70min 充電

第3.2表　第3番目ピークの n_{to} に及ぼす酸化効果

D(1715 cm^{-1})	0 [a]	0.05 [a]	0.12 [a]	0.2 [a]	0.38 [b]
充電電圧 (KV)	2	1.7	1.7	1.9	1.7
n_{to} (cm^{-3})	7.1×10^{14}	3.5×10^{15}	6.2×10^{15}	10^{16}	2.3×10^{16}

a ；高密ポリエチレン，b ；低密度ポリエチレン

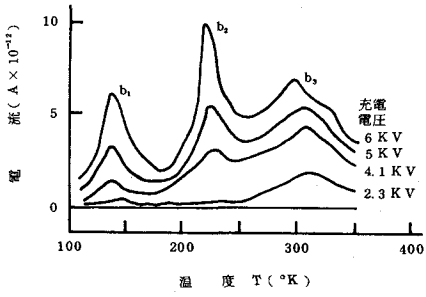
得られた結果をまとめて第3.1表に示す。同表中のトラップの伝導帯底からの深さ (E_a) の値は多くの実験結果の平均値を用いた。後述の低温充電の場合の熱刺激電流の測定結果から充電時電極からポリエチレン中に電荷担体の注入が起つていること、また前章の結果からトラップは電子トラップであると推定されることなどから、ポリエチレンの熱刺激電流は陰極近傍のトラップに捕えられた電子の熱励起に基づくものであると考えられる。この注入電子の平均注入深さは、Badian らの方法[24]で求めたところほぼ 1 μm と推定されたので、n_{to} の計算において δ の値を 1 μm とした。トラップ濃度として約 $10^{14}\sim10^{16}$ cm^{-3} と求まりマイラなどの値[16][25][26]とくらべて妥当な値であろう。

第3.2表に、酸化の割合いの異なるポリエチレンの第3番目ピークのトラップ濃度の値をまとめた。酸化低密度ポリエチレンの値をも併記した。

酸化進行とともにトラップ濃度が増加していることが明らかに認められる。

3.4.3　低温充電の場合のポリエチレンの熱刺激電流

試料を短絡したまゝ約 120 °K に冷却後 70 分間充電した後熱刺

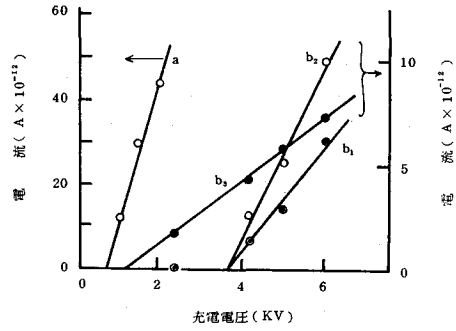


酸化高密度ポリエチレン

充電時間70min

温度上昇率1.7℃/min

第3.15図　低温（120°K）充電の場合の熱刺激電流曲線



a：第3.4図のa，b曲線（高温充電）の245°Kピーク

b_1～b_3：それぞれ第3.15図のb_1，b_2およびb_3ピーク

第3.16図　熱刺激電流ピーク電流値と充電電圧との関係

激電流を求めた。結果を第3.15図に示す。試料は赤外吸収スペクトルの波数1715cm^{-1}における吸光度が0.15の酸化高密度ポリエチレンであり、試料の温度上昇率は1.7℃/min である。低温充電の場合は第3.4図の高温充電の場合にくらべて熱刺激電流が非常に小さい。しかし第3.4図および第3.15図の熱刺激電流曲線の間には定性的によい一致が認められる。第3.15図において、充電電圧が増加すると各ピークの電流は増加しまたピークの生ずる温度がわず

かに低温側にずれて行く。

第3.15図の各電流ピーク値と印加電圧値との関係を第3.16図に示す。

同図には、第3.4図のa曲線の試料（b，cでも同じ）に対して求められた熱刺激電流曲線の第3番目ピークについての同様の関係を併記した。第3.16図において、各測定点はそれぞれほぼ直線上に乗り、しかもその直線が原点を通らず印加電圧軸上のVo（Vo≒0）の点を通る。このVoの値は、直線aとb_3に対してはほぼ700V～1 KV，b_1とb_2に対しては3.5 KVと求まる。これは巨視的平均電界強度に換算してそれぞれ140～200KV/cmおよび700 KV/cmとなる。

この実験事実はポリエチレンの熱刺激電流を得るためには、すなわちポリエチレン物質内に電荷の蓄積を行なわせるためにはある比較的高い電界しきい値が必要であることを示すものである。殊に低い温度領域の熱刺激電流ピークにおいてこのことが顕著である。高温充電，高温領域の熱刺激電流ピークの場合には電界しきい値が低下しているのが分る。しかし100KV/cmあるいは700KV/cmという比較的高い電界では電極から電荷注入が起ることは期待できるから、ポリエチレンの熱刺激電流はトラップに捕えられた注入電子の熱励起に基づくものと考えられる。

3.5 実験結果の検討

今日、固体誘電体に直流高電圧を印加する方法、高エネルギー放射

線を照射する方法あるいはコロナ放電を作用する方法などによって固体誘電体内に一時的あるいは半永久的に電荷を蓄積できることは周知のことである。この電荷蓄積の機構としては、主として(1)双極子配向(2)物質内の不純物イオンの移動、(3)電極からの電荷担体注入、さらに(4)誘電体の微視的不均一性に基づくMaxwell－Wagner 型の分極、および(5)焦電・圧電効果などが考えられている。殊に高分子物質では試料成型時に試料内部に生じた温度勾配だけでも物質内に電荷が発生することが認められており[27]現象は複雑である。

一般に高分子絶縁材料では、上述の五つの電荷蓄積の機構のうち双極子配向に基づくものが支配的であると考えられている。双極子配向が支配的である絶縁物の熱刺激電流に対してはBucci らの理論[28]があり、熱刺激電流の電流ピーク値は試料の充電電圧に比例する。マイラ，カルナウバワックスではこのことが認められている。[15][17]
しかし有極性高分子でも帯電方法によつては双極子配向以外の機構が支配的となる場合がある。[13][14][16]高松ら[29]はポリフツ化ビニリデンを用いてホモ電荷の生成を認め、ホモ電荷の生成に必要な最小印加電界を約30KV／cm と求めた。この値は1気圧20℃の空気の絶縁破壊電界に等しくコロナ放電による電荷注入が考えられる。Lillyら[14]は室温で短時間高電界（800KV／cm）をマイラに印加して電子および正孔が注入されると推論した。無極性でしかもポリエチレンのように絶縁抵抗の高い高分子物質では不純物イオンの量は少ないから物質内に蓄積した電荷は主として電極から注入された電荷と考えられる。
本研究においてもこのことが推察される。第3.16図に示したように

ポリエチレンの熱刺激電流の電流ピーク値と充電電圧との関係を表わす直線が原点を通らない。なお第3.3図の未酸化ポリエチレンにおいても同様の事実が認められる。そして熱刺激電流が得られるために必要な最小電界は上述の高松氏らの結果にくらべてかなり大きい。

殊に低温充電の場合の低い温度領域の電流ピークに対してはLilly氏ら[14]の電界にほぼ等しい値である。このような比較的高い電界のもとでは、前章で述べたポリエチレンの電気伝導特性からもまた他の研究者による実験結果[14][30]からも、電極からの電子（あるいは正孔）注入が起つていることはほぼ間違いのない事実であろう。さらに不純物イオンの移動および双極子配向が顕著な効果を現わし得ないと考えられるような低い温度で充電された試料においても熱刺激電流が観測でき、しかもその熱刺激電流曲線が高温充電の場合の熱刺激電流曲線と、殊に低い温度領域において現われる熱刺激電流において、定性的によい一致を示した。前章の片面酸化ポリエチレンの電気伝導特性の実験結果から電子注入が起つており、またポリエチレンでは酸化によって比較的浅いトラップが導入されることを推論した。こゝでも再び電荷担体注入を裏づける実験的確証が得られたものと考えられる。以上述べて来た諸事実から、約100KV/cm以上の比較的高い電界においては、電極からポリエチレン内に電子の注入が起っており、注入電子は陰極近傍のごく限られた（ポリエチレン表面からほぼ1μm深さまでの限られた）場所において電子トラップに捕えられ負性空間電荷層を形成すると考えられる。そしてポリエチレンの熱刺激電流は試料温度の上昇にともないこの電子トラップに捕えられていた電子が熱励起によつて

解放されることに起因していると推察できる。

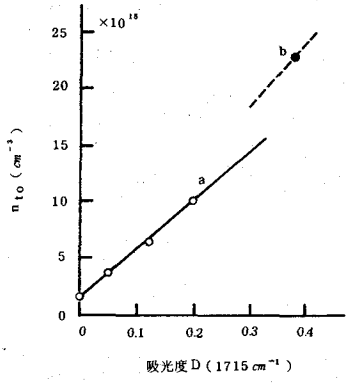
高分子物質はそれぞれ違つた、しかもその物質特有の温度で活発になる各種様式の分子運動を示す。たとえば高密度ポリエチレンではα, β, γ 一分散がそれぞれ340°, 233° および158°K でそれぞれ認められている[31]。

一方高分子物質中の不純物，構造欠陥，結晶質領域と非晶質領域との境界面などがトラップとしての作用をもつことは当然考えられる。この種のトラップのトラップ作用は、したがって、高分子の分子運動の影響を直接受けることは期待される。Takamatsu ら[13]は高分子の分子運動が盛んになる温度と熱刺激電流のピークの現われる温度とがよく対応することから電荷担体のトラップの機構を分子運動に関係づけて論じている。しかし一般に高分子物質の熱刺激電流のピーク数は同種高分子の分子運動の様式の数より多く[13][29][32]両者の間にすべての対応づけはできないといわれている。これは分子運動の一様式にただ一つのトラップが対応すると考えているために生じた疑問であろう。高分子物質の、たとえば、構造欠陥も種類は多くかつトラップ作用もおのずから異なると考えるのが自然である。これら欠陥のトラップ作用の違いがあまり大きくなく、さらに同じ分子運動の影響を受けるものとすると、そのような欠陥トラップは分子運動が活発になる温度領域において現われる複数個の隣接した熱刺激電流ピークとして観測されるであろう。

前章第2.9図の赤外吸収スペクトルから分かるように本研究で用いた試料はポリエチレンの構造変化として，おもにカルボニル基および

ニトロ基の導入を行なつたものである。ポリエチレンの構造変化の処理は融点以下の温度で行なつているから、カルボニル基およびニトロ基は主としてポリエチレンの非晶質に導入されている。[33][34]

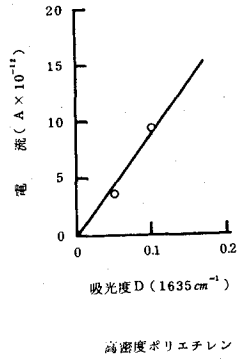
実験の温度範囲はポリエチレンの非晶質領域における分子運動が活発になる温度領域である。したがって熱刺激電流に及ぼす酸化の効果が分子運動温度の近傍に現われることが期待できる。もしそうなら熱刺激電流曲線の各ピークの示す面積すなわちトラップ濃度と不純物濃度とは比例関係を示すと考えられる。第3.2表をトラップ濃度と吸光度



a：高密度ポリエチレン

b：低密度ポリエチレン

第3.17図　熱刺激電流第3ピークのトラップ濃度と吸光度との関係



第3.18図　熱刺激電流第2ピークのピーク電流値と吸光度との関係

との関係でプロットしたものが第3.17図である。

第3.17図において、吸光度0すなわち未酸化ポリエチレンにおいても酸化ポリエチレンと同種の不純物を含むことは十分考えられることであるから[33]このことを考慮に入れるなら、トラップ濃度と吸光度とがほぼ比例関係を示すことが分かる。この事実はポリエチレンの熱刺激電流の第3番目ピークに対応するトラップとして非晶質部カルボニル基が寄与していることを示すものと推察できる。この推定は、Armstrongら[6]木樽・矢作ら[7]の推論と一致する。

第3.4，3.5図から、ニトロ基の導入によって熱刺激電流の第2ピークが顕著な増加を示すことが分かった。測定点は少ないが第2番目ピークの電流ピーク値と吸光度（波数1635cm^{-1}）との関係をみたものを第3.18図に示す。ニトロ基をもつ高分子物質は摺動帯電列[35]からみても電子親和力の大きい極性基であり、カルボニル基と同じく電子トラップとして期待できる。第3.18図において赤外吸収スペクトルの波数1635cm^{-1} における吸光度の増加とともに熱刺激電流の第2番目電流ピーク値が増加していることが分かる。このような事実からニトロ基が熱刺激電流の第2番目ピークに対応するトラップとして作用することが推察できる。カルボニル基，ニトロ基の電気陰性度（これは電子親和力の大小を示す目安を与える）はそれぞれ0.42 および0.34と求まっている[36]。これはニトロ基がカルボニル基にくらべて浅いレベルの電子トラップとして作用することを示唆している。両基ともに主として非晶質部に生成されていて、分子運動によつて同じ程度に影響を受けるであろう。したがってこれらのトラップに起因する

熱刺激電流もほゞ同じ温度にピークを示し、かつその温度域はポリエチレンの非晶質領域における主分散、（β－分散）の起る温度領域である。

結局、ポリエチレンに導入されたカルボニル基，ニトロ基はそれぞれエネルギー・レベルの違う2種類の電子トラップとして作用し得ることが分かった。なお他にもトラップが存在するがこれらの帰属は現在の所不明である。

同じカルボニル基でもポリエチレン内の存在場所によってトラップ作用は異なるであろうから、上記2種類以外のトラップとしても作用しているかも知れない、またその可能性も十分にあると考えている。この点今後解決しなければならない問題の一つである。

3.6 結　言

高分子物質中に電荷担体トラップが存在することは前章の電気伝導に関する実験結果をはじめ他の多くの研究報告によつて明白にされてきたが、トラップの実態に関する知見はきわめて少ない。高分子絶縁材料の絶縁破壊の前駆現象としての電気伝導過程の理解をさらに深めるためにも、また高分子物質を積極的に機能素子として利用するための基礎研究の一つとしても高分子物質中のトラップの実態を調べることは重要である。高分子物質のトラップに関する諸種の情報は熱刺激電流の手法によつてより直接的に求めることができる。本章では酸化によつて物質構造に変化を与えられたポリエチレンの熱刺激電流と構造変化との対応を調べることによってトラップの実態を探し出すこと

を目的として実験を行なつた。

酸化ポリエチレンは未酸化ポリエチレンにくらべて熱刺激電流が得易く、酸化が進行するに従つて熱刺激電流は増大した。これは明らかに酸化によつてポリエチレン中に電荷担体トラップが導入されることを示している。ポリエチレンの熱刺激電流のピーク電流値対充電電圧特性を表わす直線が電圧軸の原点以外の点を通ること、またこの電圧値は平均電界に換算して約100KV/cm～700KV/cmと求まったこと、さらにイオンの動き，双極子配向の効果が顕著に現われないと考えられる低温充電においても熱刺激電流が観測できたことなどの実験結果から、前章における結論とも併せ考えて、(1)電子注入が起つている、(2)トラップは、少くとも低温領域の熱刺激電流に対応するトラップは電子トラップである、(3)ポリエチレン物質内の電荷蓄積の機構はイオンの移動、双極子配向よりむしろ電子のトラップへの捕獲を考えるのが一番妥当である、(4)熱刺激電流はトラップ電子の熱励起に基づくものである、などのことを推論した。

さらに熱刺激電流曲線を解析するため四つの電流ピーク曲線に分離孤立化して、分離された各熱刺激電流曲線からそれに対応するトラップのトラッピング・パラメータを求めた。トラップの伝導帯底からのエネルギー深さは、高密度ポリエチレンに対しては0.09，0.17，0.35および0.62 eV の四つが、低密度ポリエチレンに対しては、0.11，0.3および0.75 eVの三つが求められた。トラップの濃度はほぼ10^{15}～10^{16} cm^{-3} と見積られた。

酸化ポリエチレンの赤外吸収スペクトルにおいて波数1715 cm^{-1}

の吸収ピークはカルボニル基の生成を示すが、この吸収ピークの吸光度すなわち試料中のカルボニル基濃度と酸化ポリエチレンの熱刺激電流の第3番目ピークのトラップ濃度とはほぼ比例関係を示すことが分かった。また赤外吸収スペクトルにおいて波数1635 および1280 cm^{-1} に吸収ピークの認められた試料では熱刺激電流曲線の第2番目ピークが顕著に増大することを認めた。ポリエチレンの赤外吸収スペクトルの波数1635および1280 cm^{-1} における吸収ピークはニトロ基が導入されたことを示す。さらにカルボニル基もニトロ基も電子親和性を示す極性基であるから、両極性基が電子トラップの一つとして作用することを推定した。すなわち熱刺激電流の第2番目ピークおよび第3番目ピークに対応するトラップとしてそれぞれニトロ基およびカルボニル基を推定した。

既知構造変化を高分子に与えて、物質構造の変化と熱刺激電流との対応を調べることは、高分子のトラップに関する諸情報を得るためにきわめて有効な方法であることが分かった。

3章　文　　献

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

(2) A.Charlesby and R.H.Partridge : Proc.Roy.Soc., A271 , 170 (1963)

(3) A.Charlesby and R.H.Partridge : Proc.Roy.Soc., A271 , 188 (1963)

(4) M.Ieda and et al. : J.Phys.Soc.Japan, 18, 1103(1963)

(5) K.Yahagi and K.Shinohara : J.Appl.Phys., 37, 316(1966)

(6) W.A.Hartman and H.L.Armstrong : J.Appl.Phys.,38, 2393 (1967)

(7) 木榑・矢作他：電学誌, 92—A , 405(昭.47)

(8) F.N.Coppage and R.G.Kepler : IEEE Trans., US—13, 127 (1966)

(9) D.M.Compton , G.T.Cheney and R.A.Poll : J.Appl.Phys.,36, 2434(1965)

(10) E.H.Martin and J.Hirsch : Solid State Commun., 7,279, 783(1969)
E.H.Martin and J.Hirsch : J.Appl.Phys., 43, 1001 , 1008 (1972)

(11) G.M.Sessler : J.Acoust.Soc.Amer., 35, 1354(1963)

(12) R.E.Matthew : Electrical Eng., 81 , 850(1962)

(13) T.Takamatsu and E.Fukada : Polymer Journal , 1, 101(1970)

(14) A.C.Lilly and et al. : J.Appl.Phys., 41, 2001(1970)

(15) A.C.Lilly and et al. : J.Appl.Phys., 41, 2007(1970)

(16) R.A.Creswell and M.M.Perlman : J.Appl.Phys., 41, 2365 (1970)

(17) M.M.Perlman : J.Appl.Phys., 42, 2645(1971)

(18) H.Seiwatz and J.J.Brophy : Ann.Rep., Conf.Elect.Insu., 1 (1965)

(19) A.von Engel ; 山本・奥田共訳：電離気体, P.21～22 (昭・32) コロナ社

(20) R.R.Haering and E.Adams : Phys.Rev., 117, 451(1960)

(21) G.F.J.Garlick and A.F.Gibson : Proc. Phys.Soc., (London) 60,574(1948)

(22) T.A.T.Cowell and J.Woods : Brit.J.Appl.Phys., 18, 1045 (1967)

(23) Y.Toriyama, et al. : AIEEE, EI—2, 83(1967)

(24) L.Badian, et al. : Compt.Rend., 261, 2181(1965)

(25) 田中・犬石：電学誌, 89, 673(昭・44)

(26) G.M.Sessler and J.E.West : J.Appl.Phys., 43, 922(1972)

(27) M.L.Miller : J.Polymer Sci., Part A—2, 4, 685, 697(1966)

(28) C.Bucci and R.Fieschi : Phys.Rev., 148, 2(1966)

(29) 高松・深田：理研報告, 45, 1(1969)

(30) 田中・犬石：電学誌, 89, 673(昭・44)

(31) D.E.Kline, J.A.Sauer and A.E.Woodward : J.Plymer Sci., 22, 455(1956)

(32) 高松：繊維と工業, 2, 649(1969)

(33) 太田・高橋・中山：ポリエチレン, P.49, 130(昭・36) 日刊工業

(34) W.L.Howkins, et al.: J.Polym.Sci., 31, 1(1959)

(35) 土田：第13回誘電材料導電特性専門委員会資料，EI－45—2(昭・45)

(36) 井本：有機電子論，I．第2章(昭・41) 共立出版

第4章　ポリエチレンの絶縁破壊

4.1　緒　　言

電位差のある導体間を絶縁するという使命を持つ電気絶縁材料はあらゆる電気施設に必要不可欠である。電気機器は時代の要請を受け高電圧化、小型化さらに信頼性の向上と使用条件は苛酷化の方向に進み、絶縁材料にとっても使用条件の苛酷化は避けられない。絶縁物が一度その機能を失うと、すなわち絶縁破壊を起すとこれは即電気施設の機能停止につながるから絶縁材料に課せられた使命は将来ますます重要なものとなって来る。絶縁材料の機能消失の仕方は大別して2通り考えられる。一つは長時間劣化および破壊であり、長期使用の間に絶縁材料が経時変化し最終的には使用電圧に耐えられなくなってしまう。これは材料の耐候性のように純化学的問題として取り上げるべき性質のものも含んでいるが、多くの場合殊に高電圧機器においては沿面放電、空隙放電、ボイド放電など各種放電による絶縁材料の劣化が主である。他の一つは短時間破壊である。瞬時的過電圧印加によって絶縁材料が破壊してしまう現象である。しかしこの分類は、皮相的な現象面を捉えた見方であって絶縁材料の絶縁破壊は、あくまで、ある一つの破壊の本質的な機構によって律せられているものと考えられる。すなわち長時間破壊にしろ短時間破壊にしろ、絶縁破壊の本質を究明して行けば一つの同じ結論に到達するのではないかと考えられる。さて絶縁材料の選定、材料設計、材料の開発などの指針を得るためには、絶縁材料のきわめて広範囲にわたった電気的特性を解明することが必要である。しかし絶縁材料の絶縁強度のみに問題をしぼれば破壊の前駆現象としての高電界電気伝導特性および絶縁破壊の機構を解明し、しかもそれらの相関をとらえることがきわめて重要な課題である。後者

の問題解決は絶縁材料の非破壊試験、絶縁破壊の予知などの方法を得るためにも重要である。これらの問題解決は優れた新しい絶縁材料の開発のために重要である。

絶縁破壊の機構解明のために行なう研究方法として、従来の経験主義的、現象論的手法でなく、物質を構成する原子分子の立場から物理現象をとらえる方法を採用すべきである。この立場に立てば、絶縁材料としてはその物質構造が単純明確であることが望ましい。しかも広く使用されている実用材料であることも大切なことである。この意味において、こゝではポリエチレンを試料として選んだ。物質の構造変化を与える手段としては放射線照射および酸化を用いた。ポリエチレンは放射線照射によって電気特性が改良される高分子物質の一つであるが、照射条件によっては酸化されることは周知のことである。またコロナ放電雰囲気に暴露されていても酸化され、電気的特性は悪化する。酸化ポリエチレンを試料として実験に用いた一つの理由はこの辺にある。絶縁物に既知不純物を入れ、あるいは構造変化を起させそれらと絶縁破壊との関連が明らかにされれば絶縁破壊機構を解明する手掛りが得られるものと考えられる。

単結晶固体では電子の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、絶縁破壊の理論もかなり確立されている。また巨大単結晶が得易いアルカリハライド[(1)(2)]やSi,Geの単結晶のP－N接合[(3)(4)]などを用いて絶縁破壊の理論は実験的にある程度証明されている。一方ポリエチレンなどの微晶質および非晶質領域の混成からなる有機合成高分子材料においては理論的に未解決な点が多い。絶縁破壊に関する実験的情報が多く集積されて来ているにも拘らず、高分子材料の分子構造および固体構成の複雑さのために、実験データの解析が困難でこの種の材料の絶縁破壊の機構の解明が単結晶固体にく

らべてかなりの遅れを見せている。以下に主としてポリエチレンに関して行なわれて来た絶縁破壊の研究を概観する。

ポリエチレンの絶縁破壊に関してはOakes[5][6]の古典的な仕事がある。絶縁破壊強度に厚さ依存性がないこと、また低温領域では温度依存性がなく、高温領域では温度上昇とともに破壊強度が低下することを示した。同じ実験結果をBird・Pelzer[7]らも得ている。彼らはFröhlichの破壊の理論を証明し得たと考えた。一般に高分子材料の破壊強度は高分子のガラス転位点以上で温度の上昇とともに低下する。Stark・Garton[8]はこの低下を高分子材料のヤング率低下と対応させ電気機械破壊の仮説を提案した。さらに放射線照射によって高温破壊強度が改善されることをこの説によって説明した。犬石[9]はマイラを用いて、天川・犬石ら[10]は結晶化度の異なる2種類のポリエチレンを用いて直流および方形波パルス電圧に対する破壊強度を求め、高温領域で電子熱破壊が行なわれ、低温領域では空間電荷効果が破壊強度に大きな影響を与えることを指摘した。Artbauerら[11], Fava[12]らもインパルス電圧と直流電圧とによる破壊特性を求め定性的には天川・犬石ら[10]のものと同じ結果を得た。Fava[12], Block・Legrand[13]らは光学的手段によってポリエチレンが高電界下で変形することを観測し電気機械破壊の可能性を論じた。破壊に至るまでの時間遅れは 10^{-6} 秒以下と推定されている[14][15][16]ので破壊が電子によるものであることは一般に支持されている。比較的高電界における電子性電気伝導特性を求めそれから破壊機構に言及しようとする試みが最近行なわれだした。[10][17]～[20]

以上述べて来ただけでも実験データは膨大な数にのぼるが、これらをよく比較検討してみるといろいろと矛盾や理解に苦しむことが多い。たとえば実験者によって同一条件下における破壊値が異なるのみでなく、場合によって

は破壊の定性的傾向までも人によって異なる。絶縁破壊の実験はきわめて周到な注意を払って行なわなければならないことを示している。

4.2 絶縁破壊の機構

現在まで提案されている固体の絶縁破壊の機構を以下に簡単に紹介する。

(1) 真性破壊

いわゆる低温領域で起ると考えられている。試料形状、電極材料および構造、電圧波形などに影響されないで絶縁物の物理的性質のみで決まるものである。電子が電界から受けるエネルギーと格子に与えるエネルギーとの平衡が崩れた時絶縁破壊すると考える。こゝで重要なことは格子にエネルギーを獲われる機構である。

(2) 電子なだれ破壊

絶縁破壊強度が厚さに依存すること、破壊の統計遅れがあること、あるいは破壊前雑音電流が観測されるなどで(1)と区別できる。伝導電子が電界によって加速され、そのエネルギーを価電子帯およびトラップに捕えられている電子に与え伝導電子の数を増して破壊にいたるとするもので、電子増倍の数を仮定する必要がある。40回の電離で破壊するのに十分な電子が得られるとする 40世代理論[15]が有名である。

$$F_b = H / \ell n(d/40\lambda) \qquad \cdots\cdots (4.1)$$

ただし、dは試料厚さ，λは電子の平均自由行程，Hは定数，

F_bは破壊電界強度である。

(3) 高電界による電子ひき出し作用

電界による障壁低減あるいは障壁の厚さ低減効果によって伝導電子数の急増が起り破壊にいたるとするもので、10^7 V/cm程度の電界で陰極から電

子がトンネル的に出れば電界放出、それより低い電界で低減された障壁を熱エネルギーの助けを借りてジャンプするならショットキー効果、さらにこれが物質内の出来事ならプール・フレンケル効果である。また禁止帯幅の小さい固体では 10^7 V／cm 程度の高電界で価電子帯から伝導帯へトンネル効果で電子がにじみ出る。この場合電子正孔ともに電気伝導に寄与し電界の増加とともに数が増加し破壊にいたる。これはツエナー型破壊である。

(4) 電子熱破壊

これは高温領域で起るのを特徴とする。破壊強度は試料温度の上昇とともに低下する。伝導電子温度の電界による上昇を考え、これと比較的浅いトラップに捕えられた電子が格子へ失うエネルギーとの平衡が破れた時点を破壊とするFröhlich[1][15]の理論がよく知られている。浅いトラップと深いトラップとからなるモデルについてFröhlichは計算し

$$F_b = C \cdot \exp(\triangle V / 2kT_0) \qquad \cdots\cdots (4.2)$$

を導いた。ここで、△Vは浅いトラップのエネルギー深さ，kはボルツマン定数，T_0 は温度，Cは定数，である。

(5) 電気機械破壊

Stark·Gartonら[8]によって提唱されたもので、プラスチック・フローの起る高分子材料がマックスウエル応力で押しつぶされて薄くなり破壊強度が低下するとする。この場合破壊の条件はマックス応力と機械強度との平衡が破れることであるから

$$F_b = 2 \times 10^{-3} \cdot \sqrt{Y} \Big/ \sqrt{\varepsilon_r} \quad \mathrm{MV/cm} \qquad \cdots\cdots (4.3)$$

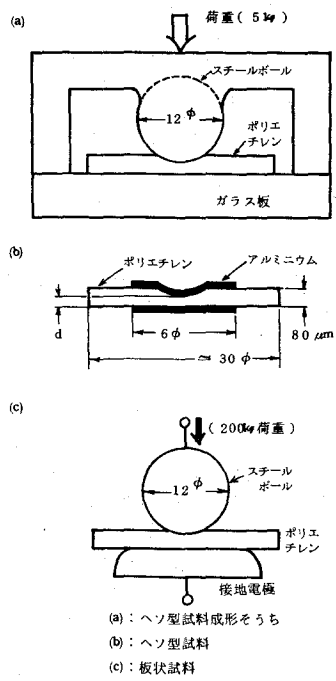
と求まる。ただし、Y：ヤング率（N/m²），ε_r：試料の比誘電率

以上いろいろの理論を示したが、たとえば直流破壊値がパルス破壊値より

も高いという一見奇妙に感ぜられるような実験結果[10]を説明できる理論はなくはなはだ不満である。

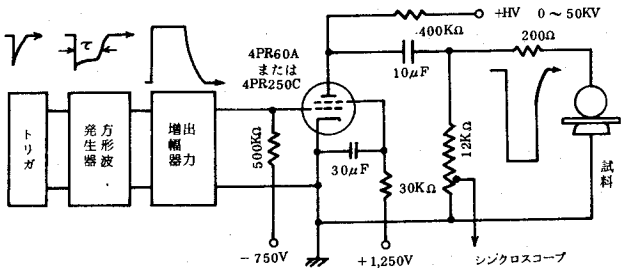
4.3 実 験 方 法

使用した試料は第2章で用いたものと同じである。高密度ポリエチレン，低密度ポリエチレン，放射線照射ポリエチレン、および酸化ポリエチレンである。絶縁破壊の実験においては次節で述べるようにきわめて周到な注意を払って行なわなければならない。研究の性質上往々にして誤った結論が出され易いからである。まず媒質において局部放電が発生してもその影響を受け

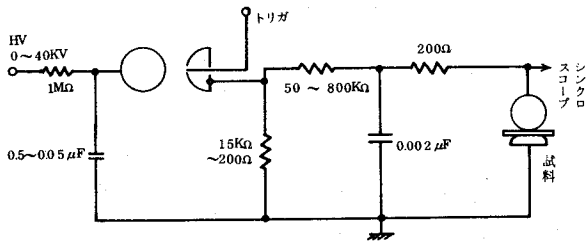


第4.1図　供試試料の形状

ないように第4.1図のような試料形状のものを使用した。低温領域においては同図(b)に示すヘソ型試料を用い、高温領域では(c)の板状試料を用いた。(c)の板状試料の場合は電極はダイヤルゲージに接着されしかも200g の荷重で試料に圧接触している。この場合ダイヤルゲージで実験の度ごとに試料実効厚さが測定され、荷重電極は幾分ポリエチレンを凹形にへこませ意識的にヘソ型試料の状態をとるようにした。ヘソ型試料の場合はヘソ部上下面に真空蒸着膜を付け電極とした。



第4.2図　　高電圧方形波パルス発生器



第4.3図　　緩波頭インパルス発生装置

電源は第4.2，4.3図に示すような可変パルス幅方形波パルス電圧発生装置、緩波頭インパルス発生装置および直流電源である。直流破壊の場合は電源インピーダンスが200MΩとなるように保護抵抗を挿入し、試料と並列に接続された静電電圧計によって破壊電圧を測定した。200MΩの抵抗は破壊

時の電極損傷を軽減するためと、破壊が局部放電などで電極直下以外の場所で起った場合そのことを判別できるようにするために挿入された。後者のことは静電電圧計の指針の動きを観察しておれば可能である。

なお破壊の測定は同一条件下で25～30回行ないその平均値をもって破壊値とした。以後に示す図において特別断わりがない場合は多数回測定値の平均である。パルス破壊，緩波頭インパルス破壊の際は破壊電圧はシンクロスコープおよびメモリ電圧計によって求めた。

高温領域の実験はシリコン油を媒質とし、低温領域での実験は液体窒素あるいは（キシレン＋ドライ・アイス）を寒剤とした。

4.4 実験結果

4.4.1 低温破壊における局部沿面放電の影響

多くの研究者の実験データを詳細に検討してみると、かなり矛盾を感じることがしばしばある。実験の性格上破壊強度の数値が多少相違することは大目に見るとしても、定性的な破壊特性さえ場合によっては異なることもある。このあたりが破壊機構に関する争点となる。試みに従来発表されて来た実験報告の中から4例を取り出し示したものが第4.1表である。液

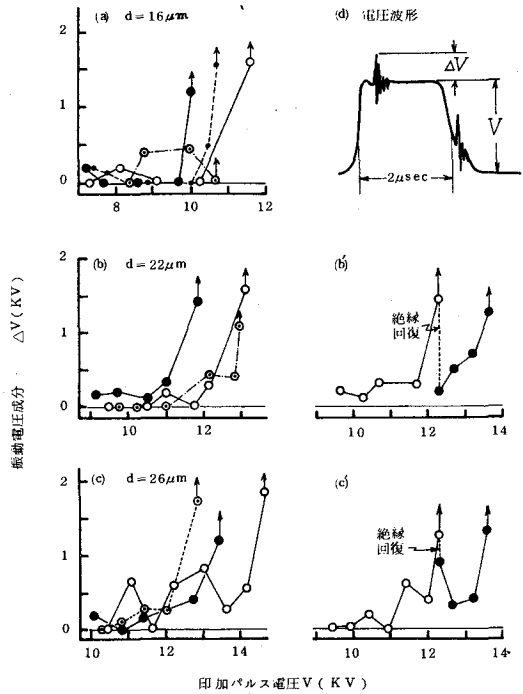
第4.1表　ポリエチレンの低温絶縁破壊特性の例
（F_b：－196℃の時の値）

発表者	直流		パルス	
	F_b (MV/cm)	$\partial F_b/\partial T$	F_b (MV/cm)	$\partial F_b/\partial T$
天川・犬石 a	7.5	≃ 0	6.4	≃ 0
R.A.Fava a	6.8	≃ 0	6.5	≃ 0
田中 b	5.0	＞ 0	5.5	≃ 0
沢・家田 b	6.0	＞ 0	6.4	≃ 0

a　ヘソ型試料，　b　板状試料

体窒素からドライ・アイス温度にわたるいわゆる低温破壊の領域のものである。

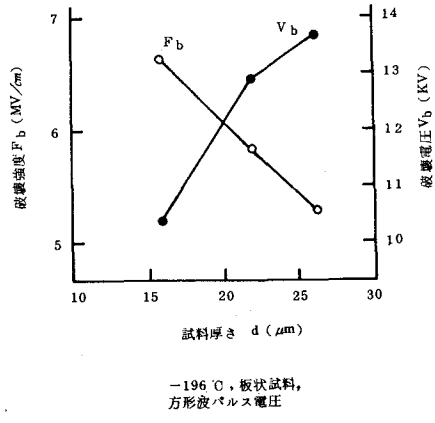
天川・犬石ら[10]，Fava[12]らはヘソ型試料を用い、田中[21]，沢・家田ら[22]は板状試料を用いている。破壊の温度依存性を見ると、直流破壊の場合前二者は依存性なしで後二者は正の依存性を示し、パルス破壊ではいずれも依存性なしとなっている。直流破壊強度とパルス破壊強度との関係は液体窒素温度において天川，Favaら の場合は直流値がパルス値より大きいが沢，田中らでは反対になる。なおドライ・アイス温度では沢，田中らの場合も直流値がパルス値より大きくなる。さらに沢らおよび田中は破壊強度の厚さ依存性も報告している。このような定性的傾向の相違の原因を知る手掛りを与えると考えられる2・3の実験事実をここに示す。



第4.4図　液体窒素中におけるポリエチレンの沿面コロナ放電の盛衰と破壊（板状試料）

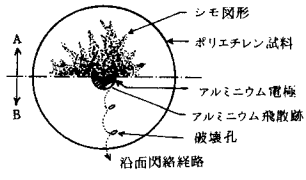
第 4.4 図は、第 4.1 図(c)に示す電極構成で破壊実験を行なった場合の局部沿面放電の発生の様相を示す。印加電圧は方形波パルスで第 4.4 図(d)に局部放電の振動成分の重なった方形波パルスの電圧波形を示す。パルス電圧は 1 分間隔で印加上昇しメモリ電圧計を利用し局部放電成分を測定した。局部放電はパルス電圧の上昇につれて盛衰を繰り返しながら次第に大きくなって行きほぼ 1 ～ 2 KV になった時試料が破壊する。この時の破壊孔は電極直下から数ミリ位離れた場所に多く存在した。破壊孔が電極から十分離れている場合は図 (b′)，(c′) に示すように一時的に絶縁回復したかに見え、再び他の場所で試料が破壊される。ここでの破壊は局部放電路先端の高電界強度部分が試料の弱点を探しあてた時点に生ずるものと解釈すればよいであろう。

以上のような破壊実験で求めた破壊電圧および破壊電界強度と厚さとの関係を第 4.5 図に示す。ただし破壊電圧は印加パルス電圧値を用い、局部放電の振動成分はプラスしていない。第 4.5 図から明らかに破壊強度の厚さ依存性が認められる。



第 4.5 図　沿面コロナ放電のある場合のポリエチレンの破壊の試さ依存性

パルス電圧印加の場合は上述のように局部放電が媒質中で生じ易いが、直流電圧印加の場合はその心配はないと一般に考えられている。しかし局部放電が発生しているか否かは別にして、他に困った問題が生じる。第4.6図は、ヘソ型試料（ヘソ部厚さ30μm）に直流電圧を印加して絶縁破壊



第4.6図　ヘソ型直流破壊供試試料の表面のスケッチ（d≧30μm）

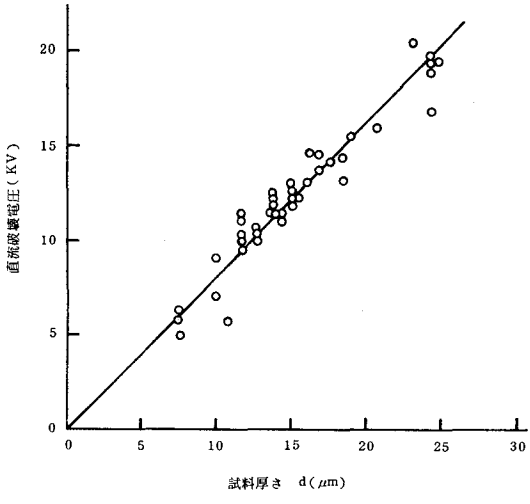
A　液体窒素から取り出した直後の状態
B　試料が常温に復した後の状態

を行なった直後液体窒素から取り出した時の試料表面をスケッチしたものである。液体窒素中に入り込んでいる過冷却水分が電圧印加の際電極周辺の試料表面に付着したために樹枝状に出来た模様を示す。このシモの樹枝は等価的に電極面積を増し、その上シモの樹枝の先端においては電界強度は異常に高くなるであろう。試料が板状の場合は上述のパルス破壊時の局部放電の効果と同じ効果が期待される。ヘソ部厚さが30μm以上の試料の場合はシモの樹枝のため沿面放電が生じヘソ部での破壊は行なわれなかった。

以上述べて来た観察結果から絶縁破壊の実験はヘソ型試料を使用すべきであると結論される。ヘソ部試料厚さにくらべて他の場所の厚さが充分であればかりに局部放電が生じても、またシモの樹枝が作られてもそれらの影響を避けることができる。

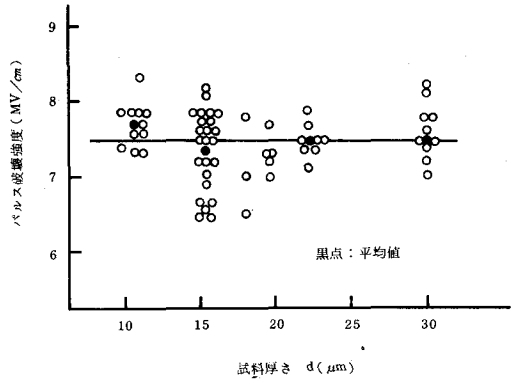
ヘソ型試料を用いて、－196℃における絶縁破壊の厚さ依存性を求めた。

結果を第 4.7 図に示す。試料は低密度ポリエチレンである。破壊強度の厚さ依存性は直流、パルスいずれの破壊においても認められない。破壊強度は直流に対して 8.2MV／cm，方形波パルスの場合 7.5MV／cm と求まり直流破壊値がパルス破壊値にくらべて大きい。



平均破壊強度：8.2MV/cm
−196℃，ヘソ型高密度ポリエチレン

(A) 直流破壊



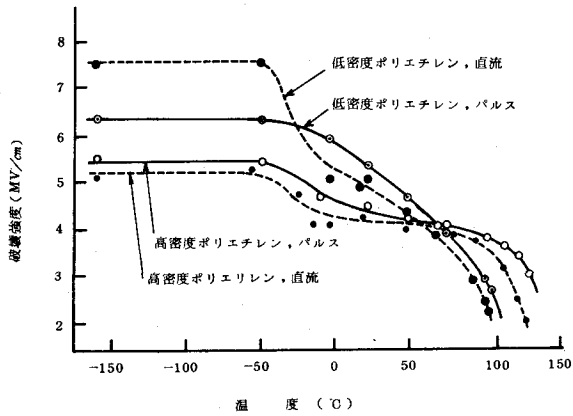
−196℃.ヘソ型高密度ポリエチレン

(B) 方形波パルス（2μsec）破壊

第 4.7 図　ポリエチレンの絶縁破壊強度の厚さ依存性

4.4.2　ポリエチレンの絶縁破壊強度の温度依存性および結晶化度効果

直流および方形波パルス電圧を用いてポリエチレンの破壊強度の温度依存性を求めた。実験結果を第 4.8 図に示す。直流電圧は毎秒 1 KV の速さで昇圧した。パルス電圧のパルス幅は 10 μsecであり、電圧は同一電圧値で 2 回試料に印加し、500V ステップで昇圧した。パルスの繰り返し周期は約 10 secである。実験結果を要約すると以下のようである。



第 4.8 図　ポリエチレンの絶縁破壊強度の温度依存性

(1) 常温（約６０℃以下）から低温領域にわたって、直流破壊強度、パルス破壊強度ともに結晶性の悪い低密度ポリエチレンが結晶性の良い高密度ポリエチレンより大きい。

(2) 低密度ポリエチレンでは、低温において直流破壊強度がパルス破壊強度より著しく高く、常温以上の温度領域でこの関係が逆転する。

(3) 結晶性のよい高密度ポリエチレンでは、直流破壊強度とパルス破壊強度との間にほとんど差が見られない。しかしわずかにパルス破壊強度が高いようである。

(4) 低密度．高密度いずれのポリエチレンも常温以上の温度領域では、温度上昇とともに破壊強度は減少して行き、融点近くの温度でさらに減少は急激になる。この破壊強度の減少は低密度ポリエチレンのほうがより低い温度で生じ、また直流値の方がパルス値より減少が著しい。

(5) 低温および高温両領域の境界あたり（−５０℃〜−２０℃）に破壊強度が温度上昇とともに急激に低下する特性が認められる。

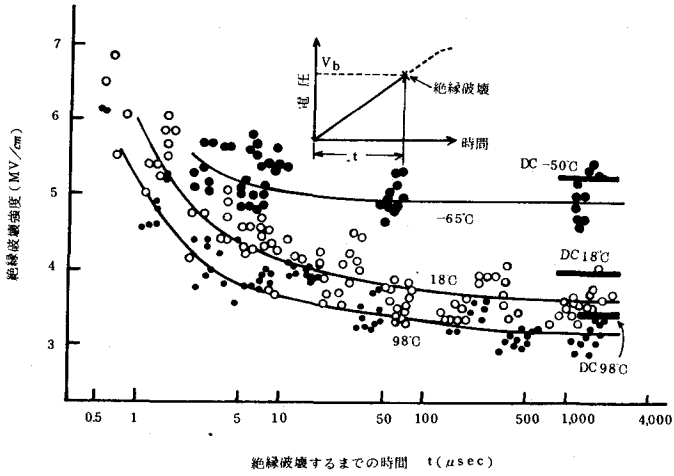
ポリエチレンのバルク中には多くの電子トラップが存在することが、電

気伝導および熱刺激電流の測定から、すでに明らかにされた。このトラップは負性空間電荷を陰極前面に形成して電子電流を抑制する。温度が低いほどトラップに凍結される電子も多いから、空間電荷による電子電流抑制効果は大きい。さらに結晶化度の低いポリエチレンほどまた電圧印加期間の長い直流ほどこのトラップの効果はよく効く訳であるから上述の要約(1)(2)および(3)の実験結果は期待できることであろう。高温ではこのトラップが破壊電界強度を低下さす何んらかの働らきを持つことが推察される。

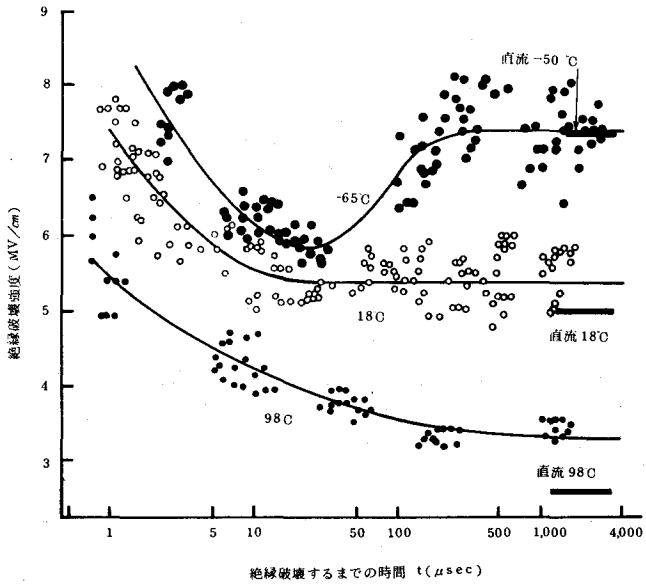
4.4.3　ポリエチレンの絶縁破壊のV－t特性

前節で分かったように殊に低温における直流およびパルス両破壊特性の間にかなりの相違がある。これはおそらく電圧印加時間に密接に関係しているものと予想され、電圧印加時間をいろいろ変えて破壊実験を行なうと両特性が相違する原因がつかめるものと考えられる。このような理由からV－t特性を求めた。第4.3図の緩波頭インパル発生装置を用いて、種々の立上り時間をもつインパルス過電圧を試料に印加し、破壊が常にインパルスの波頭で行なわれるようにした。結果を第4.9，4.10図にそれぞれ高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンに対して示す。また方形波パルスのパルス幅を5μsecから5msecまで変化して求めた破壊強度のパルス幅依存性を第4.11図に示す。

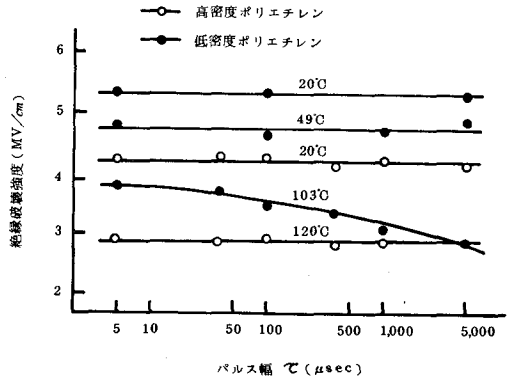
第4.10図の低密度ポリエチレンの－65℃の場合は破壊するまでの時間tが約20～30μsec付近に破壊電圧の極小値をもつV字形特性を示し、tが約100μsec以上になるとV－t特性は平たんになる。この－65℃の低密度ポリエチレンの場合を除くと、第4.9，4.10図において、tが約5～10μsec以上ではすべての破壊強度がほぼ一定かあるいはインパルス波頭しゆん度の減少とともにわずかに低下する。しかし98℃での低密度ポ



第 4.9 図　　高密度ポリエチレンのV－t 特性



第 4.10 図　　低密度ポリエチレンのV－t 特性



第 4.11 図　　ポリエチレンの破壊強度のパルス幅効果

リエチレンでは比較的長い時間での低下が他の場合にくらべて大きいことが目立つ。いずれの場合も波頭しゆん度が大きく破壊までの時間が数マイクロ秒より短いときは破壊電界強度は大きく同時にばらつきも大きくなり波頭しゆん度の低下とともに破壊電界強度も低下しばらつきも減少する。なお－65.0℃での低密度ポリエチレンの場合破壊までの時間が100μsec～4msec間では破壊強度の値が他の場合にくらべて大きくばらついている。

次に第4.11図の破壊強度のパルス幅特性において、パルス幅が5μsec～5msecの実験範囲内においては高密度ポリエチレンおよび常温での低密度ポリエチレンではパルス幅効果が認められない。ただ低密度ポリエチレンの高温（100℃）の場合はパルス幅が長くなるにつれて破壊強度が低下している。これは第4.10図の傾向とよく一致している。

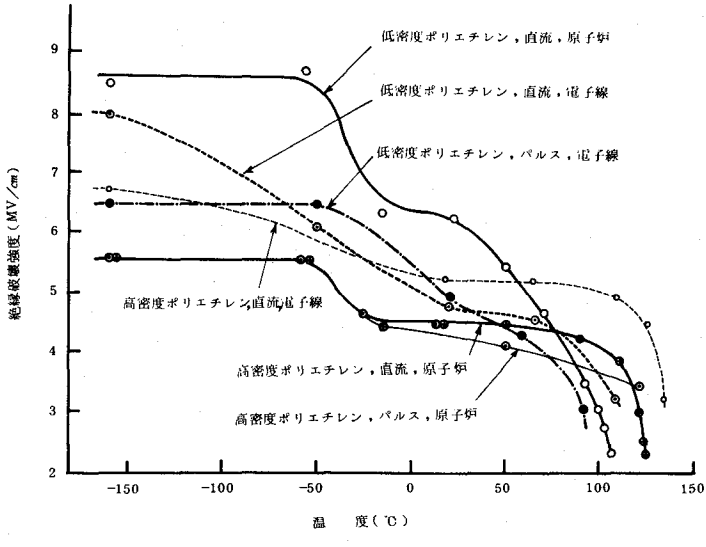
第4.9図のV字形V－t特性曲線から、低温において低密度ポリエチレンでは短いパルス幅での破壊強度が直流破壊強度より大へん小さいという第4.8図の結果とよい一致が認められ、さらに空間電荷効果がよく効いていることがうかがわれる。これは前項での推論の裏づけとなる事実であると考えられる。V－t曲線が数マイクロ秒以下で急に立上がり破壊強度の

上昇を示し、一種の破壊の遅れがきいてくることが分かる。この遅れの正体はさらに詳しい実験によらないと助言はできないが、そのばらつきから考えていわゆる統計遅れによる部分が大きいと考えられる。

4.4.4　ポリエチレンの絶縁破壊強度に対する放射線照射効果

ポリエチレンの絶縁破壊特性に及ぼす放射線照射の効果を調べた。放射線照射は原研JRR－1の実験孔で中性子線束密度 3×10^{11} neutrons/cm²sec のもとに全線量 3×10^{15} n.v.t まで空気中において行なった。照射後10日間空気中に放置した試料を実験に用いた。電子線照射試料は第2章の電気伝導測定に用いた試料と同じである。なお原子炉照射ポリエチレンでは、試料の赤外吸収スペクトルから判断して酸化していることが分かった。しかしその他の変化は赤外吸収スペクトルからは知ることができなかった。

実験結果を第4.12図に示す。原子炉照射、電子線照射いずれの試料に



第4.12図　照射ポリエチレンの絶縁破壊強度の温度依存性

おいても直流破壊強度は第4.8図の未照射ポリエチレンよりも高くなっている。また電子線照射試料は高密度、低密度いずれのポリエチレンも架橋に基づく融点の上昇に応じて特に高温特性が改善されていることが分かる。しかしパルス破壊に関しては、照射効果があまり現われていない。

電子線照射の高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの破壊特性を比較してみると、照射の効果は高密度ポリエチレンの方が顕著であることが分かる。結晶化度の大きい高密度ポリエチレンが照射効果が顕著であるということは照射効果が結晶質領域の構造変化に主として働らいていることを示す。さらに導電率が照射によって減少すること、低温直流破壊強度が著しく増大することなどから、電子線照射は主として結晶質領域に効果的でそこに比較的深いトラップを導入すると考えられる。

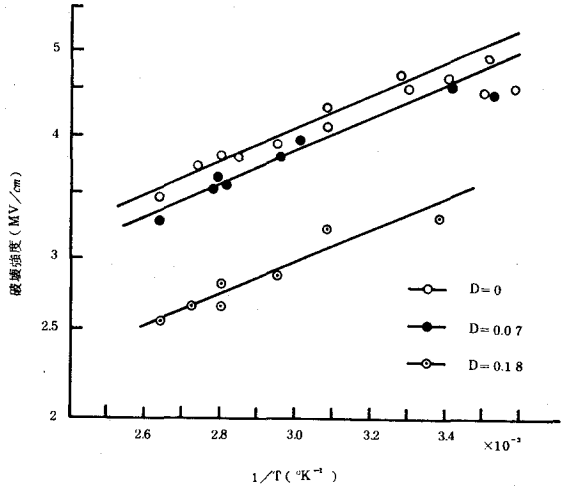
原子炉照射の場合は空気中における照射ゆえ試料の酸化をさけることはできない。[23] すでに熱刺激電流の実験結果から、酸化によって主として非晶質領域に比較的浅いトラップが導入されることが分かった。原子炉照射の場合低温領域で低密度ポリエチレンの方が高密度ポリエチレンより照射効果が顕著に現われている事実は、酸化の影響もここで現われていると考えられる。後述の酸化ポリエチレンの高温破壊特性から推察して、原子炉照射ポリエチレンの高温特性があまり改善されていないのは酸化の影響が大きく効いていると考えてよかろう。ポリエチレンの破壊特性に対して酸化は高温領域と低温領域とで逆効果で作用するからである。

4.4.5 酸化ポリエチレンの絶縁破壊

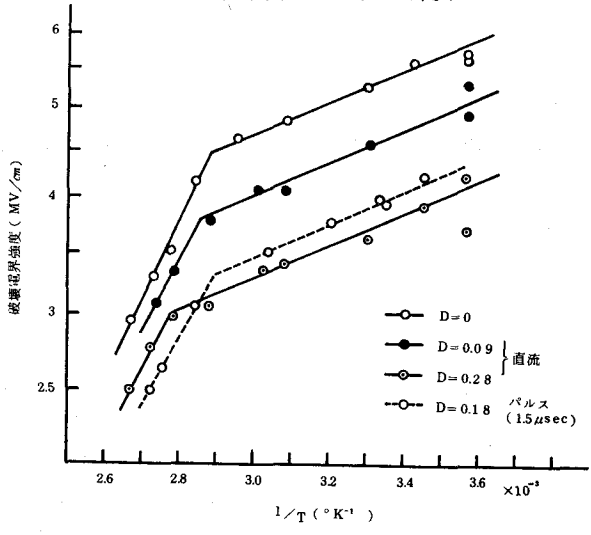
ポリエチレンなど高分子絶縁材料の持つ問題点の一つに材料の経時変化がある。材料の経時変化のうち酸化劣化は重要な問題である。放射線照射を受けた高分子[23]，コロナ放電雰囲気中に暴露されている高分子[24]いずれ

も大なり小なり酸化されている。ここでは、高分子の酸化劣化と絶縁破壊特性との関係を求めるという実用的見地および絶縁破壊の機構を解明することを目的として、酸化ポリエチレンの絶縁破壊特性を調べた。

酸化ポリエチレンのいわゆる高温領域における絶縁破壊強度の温度依存性を求めた。その結果を第4.13，4.14図に示す。一般にこの温度領域



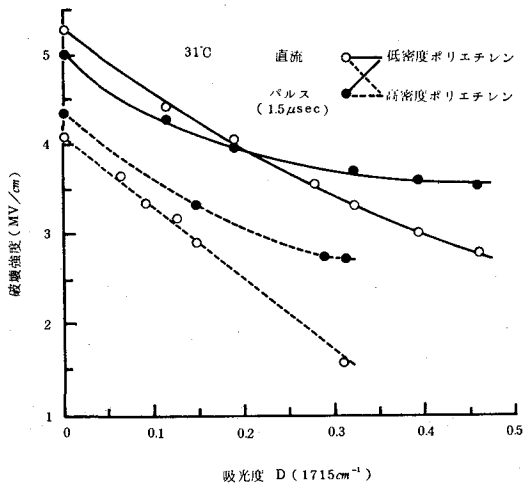
第4.13図　酸化高密度ポリエチレンの直流破壊強度の温度特性



第4.14図　酸化低密度ポリエチレンの破壊強度の温度特性

における高分子材料の絶縁破壊の機構として電子なだれ、電気機械説、インパルス熱破壊、Fröhlich型の電子熱破壊など考えられるが、すでに示したポリエチレンの破壊の諸特性からみてFröhlich型電子熱破壊がもっとも可能性をもつように考えられるため実験結果を破壊強度の対数と絶対温度の逆数との関係で表わした。同時に未酸化ポリエチレンの結果をも示した。両図において酸化、未酸化いずれも絶縁破壊強度の温度依存性はかなりよく一致している。第4.14図低密度ポリエチレンの場合融点近くで破壊強度が急減していることがよく分かる。第4.13図、高密度ポリエチレンの場合破壊強度の急減が現われていないのは、この試料の融点が高いためでもっと高温では、第4.8，4.12図から判断して破壊強度の急減が現われるはずである。この測定温度領域ではポリエチレンの酸化が進行するに従って、すなわち波数1715cm^{-1}における赤外吸収スペクトル吸光度Dが増加するに従って破壊強度が低下して行くことが分かる。両図とも測定点がほぼ直線に乗っている。これはこの温度領域での破壊機構として、Fröhlich型の電子熱破壊あるいはそれに近い破壊機構を示唆しているものと考えられる。試みにFröhlich型電子熱破壊として両図の直線の傾きから"浅いトラップ"のエネルギ深さ△Vを求めると、低い温度側でほぼ0.06～0.07eV、融点近くで0.21eVとなる。前者の値は埋め込み試料でLawson[25]が求めた値と一致する。

第4.15図に直流および方形波パルスによる絶縁破壊強度と赤外吸収スペクトル吸光度Dとの関係を示す。高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、いずれの試料においても直流破壊強度およびパルス破壊強度が吸光度の増加に従って低減する。パルス破壊強度の低下にくらべて直流破壊強度の低下が少し急である。ポリエチレンの高電界伝導電流は酸化によって



第 4.15 図　ポリエチレンの絶縁破壊強度に及ぼす酸化の効果

増加するという事実と破壊強度が低下するということとよく対応する。

第 4.2 表は酸化ポリエチレンの破壊強度に対するパルス幅効果を示した

第 4.2 表　酸化ポリエチレンの破壊強度のパルス幅効果

吸光度 ＼ パルス幅		10 μsec 100 μsec	1.5 μsec
低圧法ポリエチレン	0 ; 0.15	1.0	1.07
	0.3	1.0	1.33
高圧法ポリエチレン	0	1.0	0.90
	0.4	1.0	1.2
	0.45	1.0	1.3

表内数値＝（パルス破壊強度）／（直流破壊強度）31℃

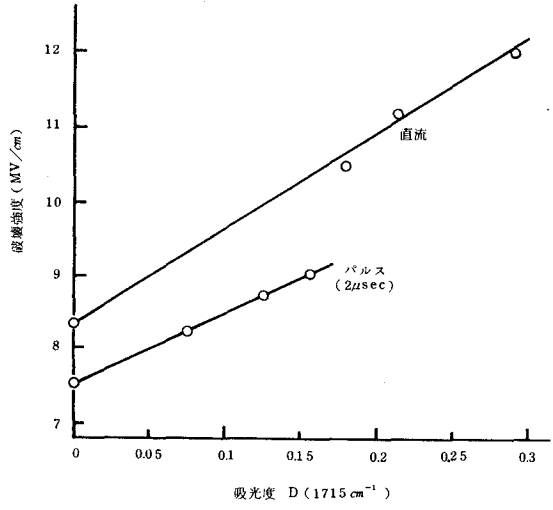
ものである。パルス幅 10μsec, 100μsec に対しては直流破壊値とパルス破壊値とにはとんど差が認められない。1.5μsec のパルスの場合は直流破壊強度にくらべてパルス破壊強度が高く、吸光度Dが増すと両者の破壊

強度間の差がわずかながら増している。

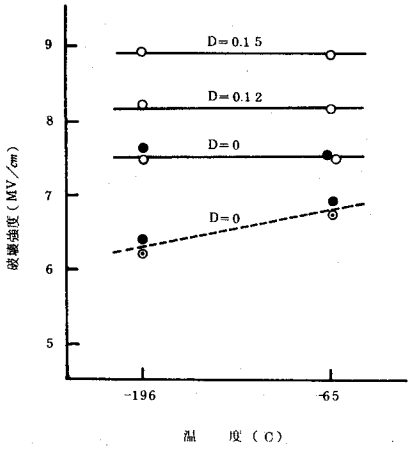
酸化ポリエチレンの液体窒素温度における絶縁破壊実験の結果を第4.16 4.17図に示す。第4.16図はポリエチレンの破壊強度の低温における酸化の影響を調べた実験結果である。試料は低密度ポリエチレンで作ったヘソ型試料で、酸化処理はヘソ成型後に行なった。ヘソ部表裏面には直径6㎜φの円形アルミニウム真空蒸着膜を付け電極とした。

第4.16図において、直流破壊強度がパルス破壊強度より高く、酸化進行に従って直流、パルスともに破壊強度が増加することが分かる。

第4.17図は酸化低密度ポリエチレンの低温領域における破壊強度の温度依存性を示す。ヘソ型試料の場合破壊強度はほとんど温度に依存しない。しかし板状試料を用いた実験では液体窒素温度の場合がドライ・アイス温度の場合より破壊強度が高く求められた。これは、液体窒素媒質中で局部沿面放電が盛んに起ったためであろう。



第4.16図　低密度ポリエチレンの低温破壊に及ぼす酸化の効果
−196℃，ヘソ型試料



第 4.17 図　　酸化低密度ポリエチレンの低温パルス破壊の温度特性

実線；ヘソ型試料
破線；板状試料
パルス幅；2 μ sec

4.5　実験結果の検討

ポリエチレンの結晶化度の違い、電子線および原子炉照射さらに酸化によるポリエチレンの構造の変化と絶縁破壊との関連性を明らかにする目的で実験を行なった。絶縁破壊強度の温度依存性に着目して一連の得られた実験結果を眺めると三つの温度領域に大別できる。まず第一に、約－65℃ からそれ以下の温度の領域（低温領域）、ここでは破壊強度が温度に無関係にほぼ一定の値を示す。次はこの低温領域に続く高温側で、ポリエチレンが軟化し始める温度までの領域である。この領域の温度上限は、高密度ポリエチレンでは約105℃，低密度ポリエチレンでは約80℃である。ここでは破壊強度は温度が上昇するとともにゆっくり低下して行く。最後はポリエチレンの融点付近の温度領域で破壊強度は温度の上昇に従って急激に低下する。－65℃以上の温度の領域をまとめて高温領域と呼ぶことにする。なお特に直流破壊

の場合は、低温領域と高温領域との間すなわちポリエチレンの２次転移温度（ガラス転移点）より少し低温側に破壊強度が低温領域の値から高温領域の値へステップ状に乗り移る現象が付加される。

以下ここで分類した各温度領域別に検討を進める。

4.5.1　ポリエチレンの融点付近における絶縁破壊

一般に高分子材料の融点付近における絶縁破壊強度は温度の上昇とともに急激な低下を示し、絶縁破壊の機構としては電気機械破壊説がもっともらしいと考えられている。Stark·Gartonら[8]はヤング率から計算で求めた破壊強度の値と実測値とがよく合致していると主張している。Fava[12]は光てこを利用してポリエチレンの試料厚さが高電界下で減少する現象を見出し、Block·Le Grandら[13]は偏光顕微鏡でポリエチレンなどの高電界下複屈折性を観察しそれぞれ電気機械破壊説を支持している。田中[21]も破壊強度が急減し始める温度が材料特有の軟化温度と一致することなどからこの説を支持している。筆者の実験においても、直流破壊の場合低密度ポリエチレンでは約８０℃、高密度ポリエチレンでは約１０５℃付近から破壊強度が急激に低下し始める。また照射試料では、架橋による融点上昇に伴なって破壊強度が急激に低下する領域が高温側にずれる。すなわち機械的強度が増加すると絶縁破壊強度が改善されるとするStark·Garton説の傍証となるようである。Block·Le Grandら[13]によるとパルス電圧を印加した時電気機械破壊が起るためには、パルス幅が少なくとも２０μsec以上でなければならないことを示した。しかし電圧印加時間の短い（1.5μsec～１０μsec）パルスでの破壊においてもこの温度領域で同じく破壊強度の急減が見られること、また第4.11図において１２０℃での高密度ポリエチレンの場合、破壊強度にパルス幅効果が現われていないことなどの実験

事実に対して電気機械破壊説では説明ができない。

元来電気機械破壊説は高分子材料の2次転移温度以上の領域における絶縁破壊特性の説明のために提唱されたものであり、マックスウェル応力で試料が押しつぶされるとする。しかし現実には試料厚さが減少することはあっても試料が押しつぶされるという経験はない。Block・Le Grand らの上述の実験もフィルム状試料の弱点破壊の可能性についてのうまい説明となり得ても直ちに電気機械破壊に飛躍してよいものかどうか疑問である。ポリエチレンなどの高分子材料の破壊強度が急減し始める温度近傍においては、たんに高分子材料が軟化し始め機械的強度が低下するだけではない。高分子材料のその他のいろいろな物性も変化する。結晶緩和（α－分散）が現われ、誘電体損ピークが出現し、結晶融点近傍で導電率が急増し[26]、また電荷担体（電子、正孔）の移動度が急増する[27][28]などと数多くある。以上述べて来たことは電気機械破壊説に対して否定的である。ここで対象としている温度領域において、急減な変化が起る物性量であり、しかも絶縁破壊現象に直接的な効果をもつ物性量、たとえば導電率、移動度などと破壊との関連性の上に立ち、絶縁破壊の機構を検討するのが自然であり合理的であろう。すなわち室温領域における破壊の主役がこの温度領域においても一貫して主役であり、ただ主役の効果が環境の違いで変化したと考える方がより自然であろう。したがってこの温度領域における破壊機構も室温領域におけるそれの延長と考える。もちろんマックスウェル応力によって試料厚さが実効的に減少する可能性まで否定するものではない。

4.5.2　高温領域におけるポリエチレンの絶縁破壊

(I)　従来の理論による実験結果の検討

この温度領域で一般的に言えることは、温度の上昇とともにポリエチ

レンの絶縁破壊強度が低下すること、パルス破壊強度が直流破壊強度よりわずか大きいこと、および結晶化度の小さいポリエチレンの方が結晶化度の大きいポリエチレンよりも温度上昇に伴なう破壊強度の下りが急であること、などである。これらの破壊特性は電子線・原子炉照射ポリエチレンおよび酸化ポリエチレンにおいても同じく認められる。

ポリエチレンの破壊の機構としては、電子なだれ破壊、インパルス熱破壊、定常熱破壊あるいはFröhlich型電子熱破壊などが考えられる。

第4.9，4.10，4.11図，および第4.2表から、破壊強度にパルス幅効果が認められないことおよびV－t特性において波頭しゆん度の小さい領域で破壊強度があまり変化せず直流破壊強度とほぼ同じ値を示すことなどが分かる。したがって、この温度領域では破壊の遅れが小さいため、パル幅効果の大きいことが期待される純熱的な破壊およびインパルス熱破壊は起っていないと考えられる。[20] また破壊は電子性破壊であることを示している。これは第2章における電気伝導に関する実験結果からも十分に支持される。

この温度領域で、破壊強度に試料厚さの依存性がないという実験結果の報告は多くある。古くはOakes[5]が20℃，40℃，および80℃で厚さ効果を認めず、最近では家田ら[29]が20℃付近において、さらに宮内ら[20]は30℃，および90℃で測定し厚さ効果がないことを報告している。これは電子なだれ破壊を否定する実験事実である。このように考えて来ると残るのはFröhlich型の電子熱破壊の起る可能性が最も大きい。第3章の熱刺激電流の実験結果からポリエチレンのバルク中に複数個の電子トラップ・レベルが存在することが確認されており、Fröhlich型電子熱破壊の可能性が強まる。

Fröhlichの電子熱破壊が起っていると仮定して、これを検討するために第4.13，4.14図に酸化ポリエチレンについての実験結果を log（破壊強度）対（1／T）プロットで示した。測定値はほぼ直線に乗り定性的にはFröhlichの理論と一致する。この直線の傾きから浅いトラップのエネルギー深さ（△V）を求めると、高密度ポリエチレンでは0.06 eV；低密度ポリエチレンでは0.065 eV（低温側），0.21 eV（高温側）とそれぞれ求まる。また第4.8図からこれを求めると、高密度ポリエチレンでは0.06 eV（低温側），0.174 eV（高温側）；低密度ポリエチレンでは0.062 eV（低温側），0.21 eV（高温側）と求まる。

Fröhlichのモデルで浅いトラップのエネルギー深さはここでは 約0.06 eV と考えられる。熱刺激電流の実験からは、高密度ポリエチレンの場合、確認された最も浅いトラップのレベルは約0.09 eV で破壊特性から求めた値より大きい。実験誤差を考慮するならば大差ないかも知れないが、この値はFröhlich の仮定した条件、$\triangle V \gg kT_0$（k：ボルツツマン定数，T_0：試料温度）を満足するとは言いがたい。さらにこの理論ではトラップ濃度が増加すると破壊強度も増加することを予想している。それはトラップ濃度の増加と、さらにそのことによって伝導電子の緩和時間が小さくなることとによってFröhlichの理論式の定数項が大きくなるからである。

第4.15図から分かるように、酸化進行とともにポリエチレンの破壊強度は低下して行く。これは理論から予測されることと反対である。また破壊の実験結果からは温度領域によって、すなわち室温付近と融点付近との領域において別々にエネルギー深さの異なる浅いトラップを用意して使い分けしなければならないことになる。さらにこの理論は導電率

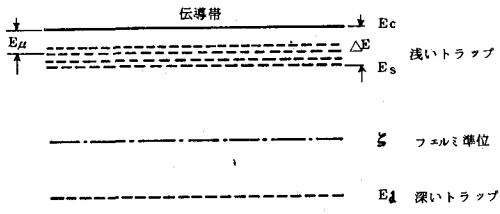
σ を、$F^2 \ll F_b^2$ の条件のもとで、$\sigma = \sigma_0 \exp(V \cdot F^2 / \triangle V \cdot F_b^2 \cdot e)$ と予測している。ただし σ_0 は低電界導電率，Vは低電界導電率の活性化エネルギー，eは自然対数の底である。ポリエチレンなどの高分子では比較的高い電界のもとでこの種の電流の観測はされていない。

(II) Fröhlichの理論の変容による実験結果の検討

以上、得られた実験結果を種々の角度から考察した。現在の所電子熱破壊の可能性が最も大きいようである。しかしFröhlichの理論はそのままでは適用できないことが分かった。そこでFröhlichの電子熱破壊の理論を変容して以下に検討する。

第2章の電気伝導の実験結果から、高電界において浅いトラップがPoole－Frenkel 効果にあずかる可能性を推論した。破壊電界近くではなおのことPoole－Frenkel 効果による電流急増を期待することは自然である。ポリエチレンなどの高分子物質における電子移動度はきわめて小さく、[27][28] 電気伝導機構としてはホッピング・モデルを考えるのが妥当である。[30] ここでは電子は比較的浅いトラップ間を $\mu = \mu_0 \exp(-E\mu/kT)$ の形でホップしながら移動するとする。熱刺激電流測定からポリエチレンではエネルギー・レベルの異なる比較的浅いトラップが複数個存在することが分かっている。簡単のためこれらトラップ群を伝導帯の底から△E の所まで一様な拡がりを持つトラップで代用する。このレベルにあるトラップはおそらく非晶質部分に存在するもので、その領域における活発な分子運動によって不純物や構造欠陥のトラップ作用は微妙に影響されるから、トラップのエネルギー・レベルにある拡がりを考えるのは実際的であろう。結晶質領域に存在するトラップは深いトラップとして扱える。[26] ポリエチレンの酸化および電子線照射はそれぞ

れ主として浅いトラップおよび深いトラップの濃度を増加させる。したがってホッピング移動度はポリエチレンの酸化によって大きく左右されるであろう。また室温におけるポリエチレンの導電率は高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンより大きいから電子は主として結晶質部で電界により加速され電子系の温度が上昇すると考える。そしてこの電子の獲得エネルギーと、浅いトラップに捕えられた電子が1フオノン過程で格子へ失うエネルギーとの平衡が破れた時絶縁破壊が起るとする。第4.18図に電子エネルギー・モデルを示す。　数学的な議論は全くFröhlechの方法と同じである。



第4.18図　　絶縁破壊機構を説明するための
の電子エネルギー・バンド・モデル

伝導帯電子濃度、伝導帯の有効状態密度、伝導帯底のエネルギー・レベルをそれぞれ　n, Nc, Ec；浅いトラップに存在する電子濃度、トラップの濃度、トラップの下端のエネルギー・レベルをそれぞれ ns, Ns, Es；フエルミ・レベルをζとすると、次式が成立する。ただしTは温子温度とする。

$$n = Nc \ \exp\left(-\frac{Ec-\zeta}{kT}\right) \cdots\cdots\cdots\cdots (4.4)$$

$$ns = Ns \ \exp\left(-\frac{Es-\zeta}{kT}\right) \cdots\cdots\cdots\cdots (4.5)$$

あるいは　$n_s/n = (N_s/N_c)\exp\left(-\frac{E_s-E_c}{kT}\right)$

$$= (N_s/N_c)\exp(\triangle E/kT) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (4.6)$$

電子が電界から得るエネルギー $(\partial E/\partial t)_{gain}$ および損失エネルギー $(\partial E/\partial t)_{loss}$ はそれぞれ次のように求まる。

$$(\partial E/\partial t)_{gain} = \sigma \cdot F^2 = qn\mu F^2 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4.7)$$

$$(\partial E/\partial t)_{loss} = \frac{n_s}{\tau_s}\cdot(h\nu)\,n(T_0)\left\{\exp\left(\frac{h\nu}{kT_0}-\frac{h\nu}{kT}\right)-1\right\} \cdots\cdots (4.8)$$

ここで、$h\nu$ は1フオノンのエネルギー，$1/\tau_s$ はトラップ電子の平均遷移確率，$n(T_0)$ は格子温度 T_0 におけるフオノン濃度とする。(4.6), (4.7), (4.8) 各式および $\mu = \mu_0 \exp(-E\mu/kT)$ を用いて破壊の条件 $(\partial E/\partial t)_{gain} = (\partial E/\partial t)_{loss}$ を整理し、さらに $F = F_b$ とおくと、

$$A F_b^2 \exp\left(-\frac{E\mu+\triangle E}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu}{kT_0}-\frac{h\nu}{kT}\right)-1 \quad \cdots\cdots\cdots (4.9)$$

ただし　$A = q\mu_0\tau_s N_c/h\nu N_s n(T_0)$ $\cdots\cdots\cdots (4.10)$

を得る。$\triangle E$ 幅を持つトラップが Poole–Frenkel 効果にあずかるとすると (4.9) 式は

$$A F_b^2 \exp\left(-\frac{E\mu+\triangle E-\beta_p\sqrt{F_b}}{kT}\right) = \exp\left(\frac{h\nu}{kT_0}-\frac{h\nu}{kT}\right)-1 \cdots (4.11)$$

となる。さらに破壊時には $(\partial E/\partial t)_{gain}$ および $(\partial E/\partial t)_{loss}$ の曲線の $F = F_b$ の点における接線の傾きは等しいから、(4.11) 式を T について微分して得られる式と (4.11) 式とを組合わせ、$h\nu \ll kT_0 < kT$ を考慮して式を整理すると、

$$\frac{1}{E\mu+\triangle E-\beta_p\sqrt{F_b}} \fallingdotseq \frac{1}{kT_0}-\frac{1}{kT} \quad \cdots\cdots(4.12)$$

$$Ae\,F_b^2\,\exp\left(-\frac{E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}}{kT_0}\right)=\frac{h\nu}{E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}} \quad \cdots\cdots(4.13)$$

あるいは

$$F_b^2=\frac{1}{Ae}\cdot\frac{h\nu}{E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}}\cdot\exp\left(\frac{E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}}{kT_0}\right) \cdot(4.14)$$

を得る。ここでeは自然対数の底である。

ポリエチレンの軟化温度以下の室温領域では破壊強度の実測値の温度による変化は比較的小さい。(4.14)式において($E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}$)の温度による変化は小さくかりに一定と見なすと、(4.14)式は形式的にはFröhlichの電子熱破壊の式と同じであり、すでに述べたように($E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}$)≒0.06～0.065 eVとなる。(4.14)式は破壊強度が温度の上昇とともに低下することを示し、定性的には実験結果と一致する。またこの式からホッピング移動度の活性化エネルギーの大体の目安を得ることができる。

低密度ポリエチレンに対して、誘電率を2.3、熱刺激電流の実験結果からトラップの底のレベルを高密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレンに対してそれぞれ0.62 eVおよび0.75 eVとして第4.14図の実験結果を用いて移動度の活性化エネルギーを求めたものを第4.3表に示す。ここで($E\mu+\triangle E-\beta p\sqrt{F_b}$)の値を、高密度ポリエチレンおよび低密度ポリエチレンに対してそれぞれ0.06 eVおよび0.065 eVとした。ただし低密度ポリエチレンの97℃の場合は0.21 eVを用いた。

第4.3表から移動度の活性化エネルギーは、大略0.47～0.24 eVと求

第 4.3 表　　ポリエチレンの絶縁破壊特性から求めた電子の移動度の活性化エネルギー（eV）

吸光度D（1715cm^{-1}）＼温度（℃）		20	67	97
高密度ポリエチレン	0	0.47	0.39	0.36
	0.07	0.45	0.37	0.34
	0.18	0.33	0.27	0.24
低密度ポリエチレン	0	0.44	0.34	0.33
	0.09	0.35	0.30	0.30
	0.28	0.27	0.20	0.26

まる。これはMartin·Hirsch ら[27][28]の測定値と比較して妥当な数値と考えられる。ポリエチレンの酸化が進行すると移動度の活性化エネルギーが減少する。これは酸化によって浅いトラップが増加するためであると考えられる。一般に高分子物質の移動度の活性化エネルギーは温度の上昇とともに増加し、殊に融点近くの高温になるとその増加は著しい。[27][28]第 4.3 表ではこれと反対の傾向がうかがわれる。おそらく（$E_\mu + \triangle E - \beta_p\sqrt{F_b}$）の評価にその違いの原因の一つはあると考えられる。事実第 4.13 図および第 4.14 図を詳細に検討すると温度の低い所では曲線の傾きを大きく、また高い温度の所では曲線の傾きを小さく見積っていることが分かる。しかし移動度の活性化エネルギーが温度の上昇に従って、殊に融点近くの温度領域で顕著に増加するならば（4.14）式から、破壊強度の温度特性の曲線の傾きは高温側で温度の上昇とともにますます増加することが分かる。

（4.14）式において、ポリエチレンの酸化によって変化するものは

$E\mu$，τs，Ns および μ_0 が考えられる。 これらのうち一定温度のもとで酸化ポリエチレンの破壊強度に最も効果的な影響を及ぼすのは μ_0 であろう。ホッピング・モデルにおいて μ_0 は

$$\mu_0 = \frac{1}{6} \cdot \frac{q}{kT} R^2 \nu_{ph} \exp(-2\alpha R) \qquad \cdots\cdots (4.15)$$

あるいは、$\alpha \propto (Ec - E)^{1/2}$ として方形ポテンシャル障壁を仮定すると

$$\mu_0 \propto \frac{kT}{Ec - E} \exp\left\{-\gamma \frac{(Ec-E)^{1/2}}{kT}\right\} \qquad \cdots\cdots (4.16)$$

と表わせる。[31]

ここで、Rはホッピング移動するトラップ間の距離，νphはフオノン振動数，$1/\alpha$は特性トンネル長さ，γは定数，Eはトラップのエネルギー・レベルである。

移動度 μ_0は α にきわめて敏感である。特性トンネル長さ（$1/\alpha$）は障壁高さが減少すると増加するから浅いトラップほど移動度に有効に効いてくる。熱刺激電流の結果から、ポリエチレンは酸化によって浅いトラップの濃度が増加することが分かっている。したがって酸化ポリエチレンの μ_0は著しく増大しポリエチレンの破壊強度を低下さす。もちろん酸化によって τs，Ns なども変化し、これらは（4.14）のAを減少させしたがって破壊強度を増加さすが、これらは△Eの幅をもつトラップの底付近のトラップに関係するものであり、この付近のトラップは酸化によって、ごく浅いトラップほど、大きく変化しないからその効果は μ_0ほど顕著ではないであろう。結局ポリエチレンでは、酸化によって浅いトラップ濃度が増加しホッピング移動度が大きくなることによって絶縁破壊強度が低下すると考えられる。

電子線照射の場合は、結晶領域中に深いトラップが作られると考えられるからこれは電子の結晶領域中の移動度を減少さす。したがって破壊強度は増加すると考えればよいであろう。空気中照射の試料では酸化も同時に起っているから、照射と酸化の効果が相殺し期待通りの照射効果が現われないものと考えられる。

4.5.3 低温領域におけるポリエチレンの絶縁破壊

低温領域における絶縁物の絶縁破壊の機構は実験者により定性的特性さえ相違することもあり不明瞭な点が多い。この原因の一つはすでに4.4.1節で述べたように実験方法にある。この意味で実験は注意深く行なわれた。

得られた結果を要約すると以下のようである。

(1) 直流、パルス破壊ともに破壊強度に対する厚さ効果はない。

(2) 結晶性の悪いもの、電子線・原子炉照射試料、酸化試料すなわちポリエチレンの構造欠陥の多い試料ほど破壊強度が増加し、特に直流破壊値の増加がパルス破壊値の増加より顕著である。

(3) $\partial F_b/\partial t \fallingdotseq 0$、すなわち破壊強度の温度依存性は認められなかった。

(4) 低密度ポリエチレンではV－t特性にV字型特性が現われた。

低温度領域におけるポリエチレンの破壊強度の厚さ依存性がないことは最初Oakes[5]によって－50℃，－150℃において確認され、筆者の結果と同じである。しかし田中[21]，家田ら[22]は厚さ依存性を認めている。これは破壊特性の大きな相違である。さらに家田らおよび田中は直流破壊に対して$\partial F_b/\partial t > 0$、パルス破壊に対して$\partial F_b/\partial t = 0$と求めた。このように筆者と実験事実がいろいろ相違するのはおそらく試料形状に原因すると考えられる。田中らは板状試料をそのまま実験に供している。

本研究において、低密度ポリエチレンのV－t特性にV字型特性が現わ

れた事実は低温領域において、電極から注入された電子が陰極近傍に捕えられ、そこに負性空間電荷層を形成する結果、電子電流抑制作用が働らき破壊電界強度を増加させ、そしてこの電子電流抑制作用が有効に効くようになるにはすなわち負性空間電荷層が十分形成されるに必要な時間ははぼ50μsecであると言うことを示している。

一般に空間電荷形成にはある時間を必要とするから短いパルス幅での破壊値は空間電荷の影響を受けない。したがって、(i)非晶質部分の多い低密度ポリエチレンではパルス破壊強度にくらべて直流破壊強度が非常に高い(ii)非晶質部の少ない高密度ポリエチレンではパルス破壊強度と直流破壊強度に差が見られない、(iii)照射、酸化などで構造欠陥が与えられるとやはり直流破壊値の増加がパルス破壊値の増加にくらべて顕著である、などの事実をよく説明できる。

負性空間電荷がポリエチレン内に蓄積されて直流破壊強度を増加さす事実は最近Bradwellら[19]、Watson[34]らによって示された。また家田ら、田中らもこの点に関しては同じ結論をした。破壊電界強度にくらべて1桁以上も低い印加電界での低温充電熱刺激電流の実験からもポリエチレン中に空間電荷層が形成されることは明らかである。

低温領域の破壊機構を40世代理論で説明しようと試みた例[21][22]がある。しかし、この電子なだれ説による解析の結果、電子移動度が24cm²/V sec[22]あるいは3cm²/V·sec[21]また電子平均自由行程をλe＝200～250Å と推定している。(i)95℃におけるポリエチレンの正孔移動度が9×10^{-10}cm²/V·sec[28]であるという報告とくらべて上記移動度があまりにも違いすぎることから、(ii)さらに実験方法によっては破壊値の厚さ依存性が認められるが注意深くヘソ型試料で実験を行なうとそれが試料の真の破壊特性を示して

いないことが分ったと言う事実、(iii)家田らは－196℃において厚さ効果を認めていながら 75℃ で厚さ効果を認めていないこと、しかもこの温度領域で同一実験者がパルス破壊特性において $\partial F_b/\partial t=0$ を得て、同一破壊機構で破壊が律せられていると考えていること、などから筆者は40世代理論が成立するという主張ににわかには承服しがたい。

筆者の実験結果から低温領域においては真の絶縁破壊が起っていると考えられる。この考えでは、電子の電界から得たエネルギー $(\partial E/\partial t)_{gain}$ と電子が格子に与えるエネルギー $(\partial E/\partial t)_{loss}$ のバランスが崩れた時破壊するとする。

$$(\partial E/\partial t)_{gain} = (n\cdot q^2/m)\,\tau_c F^2$$

$$= A\tau_c F^2 \qquad \cdots\cdots(4.17)$$

$$(\partial E/\partial t)_{loss} = B/\tau_i \qquad \cdots\cdots(4.18)$$

$$(\partial E/\partial t)_{gain} = (\partial E/\partial t)_{loss} \text{ の時 } F=F_b \qquad \cdots\cdots(4.19)$$

の関係が成立する。

ここで、nは伝導電子濃度、mは電子有効質量、τ_c は電子の緩和時間、$1/\tau_i$ は不純物による散乱確率、A，Bは定数 とする。

ポリエチレン中に不純物が添加される前におけるポリエチレンの各緩和時間をそれぞれ τ_{c0}，τ_{i0} さらに添加不純物に対するそれらをそれぞれ τ_{c1}，τ_{i1} とすると、緩和時間の逆数すなわち確率は加算的であるから

$$1/\tau_c = 1/\tau_{c0} + 1/\tau_{c1},\quad 1/\tau_i = 1/\tau_{i0} + 1/\tau_{i1} \qquad \cdots\cdots(4.20)$$

上4式(4.16)，(4.17)，(4.18)，(4.19)から直ちに次式を得る。

$$F_b^2 = \frac{B}{A}(1/\tau_{i0} + 1/\tau_{i1})(1/\tau_{c0} + 1/\tau_{c1})$$

$$= F_{b0}^2\,(1+\tau_{i0}/\tau_{i1})(1+\tau_{i0}/\tau_{i1}) \qquad \cdots\cdots(4.21)$$

ただし　$F_{b0}{}^2 = B/A \cdot \tau_{i0} \cdot \tau_{c0}$　……(4.22)

$1/\tau_{i1}$ および $1/\tau_{c0}$ は添加不純物濃度すなわち酸化ポリエチレンでは赤外吸収スペクトルの吸光度Dに比例するから（4.20）式から

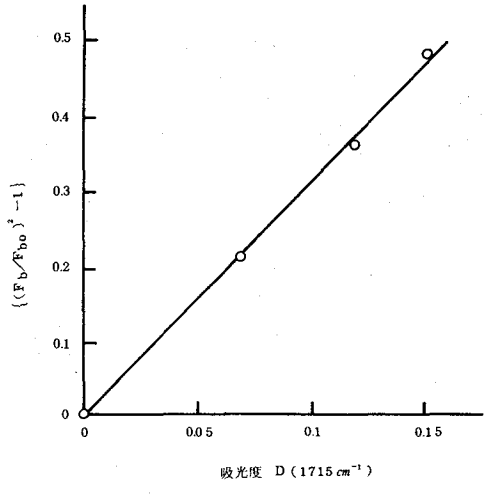
$$(F_b/F_{b0})^2 - 1 = \alpha D + \beta D^2 \quad \cdots\cdots (4.23)$$

特にDが小さいと、

$$(F_b/F_{b0})^2 - 1 \fallingdotseq \alpha D \quad \cdots\cdots (4.24)$$

とおける。ただし、α，βは定数である。

第4.16図の酸化ポリエチレンの結果を（4.24）式に従って整理したものを第4.19図に示す。



第4.19図　　低温パルス破壊の

$\{(F_b/F_{b0})^2-1\} - D$ プロット

（第4.16図パルス値使用）

酸化によってポリエチレン中にできた構造欠陥が電子の平均自由行程を減少させ、電子が電界から得るエネルギーが減少するために破壊強度が増加すると考えればよい。電子線・原子炉照射ポリエチレンに対しても説明

は同じである。

低温領域から高温領域へ移行する温度範囲すなわち－50℃～－20℃において直流破壊強度がステップ状に急減することが認められた。この温度領域はポリエチレンの二次転移温度で、非晶質領域の分子運動がきわめて活発になり出す温度である。熱刺激電流の測定においてもこの温度領域において大きな電流ピークが現われる。このことから低温で凍結されていた捕獲電子がこの温度領域では盛んに解放され出し、負性空間電荷の効果が急に弱まってきて、破壊強度が急減するものと考えられる。したがって空間電荷形成に効果的でないパルス電圧に対しては破壊強度の急変は認められない。

4.6 結　言

ポリエチレン、電子線・原子炉照射および酸化ポリエチレンについて絶縁破壊の実験を行ない、第2章，第3章の結論との関連の上において実験結果を検討した。すなわち第2章でのPoole—Frenkel効果、第3章でのトラップの存在および電子注入が起っている事実などが、絶縁破壊の機構と深く関係していることが分かった。

絶縁破壊の機構は、破壊の温度特性からは低温領域，高温領域，融点付近とさらに直流破壊の場合2次転移温度付近と分けて論ずることができる。しかし破壊の本質は、電子の電界からのエネルギー獲得と電子の格子へ失うエネルギー損失の平衡が崩れた時点において破壊が生じるとする一貫した考え方で説明できることを示した。

絶縁破壊においては、真の破壊機構よりも2次的因子が強力に働らき、ややもすると真の破壊機構を見失い勝ちである。また媒質効果殊に低温におけ

る局部沿面放電、電極および試料形状の影響など十分に注意する必要があることを指摘した。

破壊の２次的因子としては、負性空間電荷効果が挙げられる。すなわち低温領域においては、直流絶縁破壊強度は絶縁材料中の不純物、構造欠陥に捕えられた電子の負性空間電荷により増大する。次にポリエチレンなどの高分子の融点近くにおいてマックスウエル応力によって試料の実効厚さが減少することもその一つである。

高温領域においてはFröhlichの理論を変容して破壊の現象を説明し、ポリエチレンの電子のホッピング移動度の活性化エネルギーを求めた。 ほぼ0.2～0.47 eVと求まった。 これは他の実験者の結果とくらべて妥当な数値と考えられる。しかし移動度そのものは得られていない。

ポリエチレンは酸化によって高温領域で破壊強度が低下し、低温領域では増大する。放射線照射は一般にポリエチレンの破壊強度を増加さすが、照射試料は酸化も往々にして起っているから高温領域では十分注意する必要がある。

4章　文　　献

(1) S.Whitehead : Dielectric Breakdown of Solids, Chap.I, II (1951) Oxford Press

(2) A.von Hippel and R.S.Alger : Phys.Rev., **76**, 127(1949)

(3) Mc Afee, et al. Phys.Rev., **83**, 650(1951)

(4) P.A.Wolff : Phys.Rev., **95**, 1415(1954)

(5) W.G.Oakes : Proc.IEE., **95**, Part1, 36(1948)

(6) W.G.Oakes : Proc.IEE., **96**, Part1, 37(1949)

(7) D.W.Bird and H.Pelzer : Proc. IEE., **95**, Part1, 44(1948)

(8) K.H.Stark and C.G.Garton : Nature, **176**, 1225(1955)

(9) Y.Inuishi : J.Phys.Soc.Japan, **12**, 1299(1956)

(10) 天川・犬石ら：電学誌, **84**, 129(昭・39)

(11) J.Artbauer and J.Griač : Proc.IEE, **112**, 818(1965)

(12) R.A.Fava : Proc.IEE, **112**, 819(1965)

(13) J.Block and D.G.Le Grand : J.Appl.Phys., **40**, 288(1969)

(14) J.H.Mason : Progress in Dielectrics, **1**, 3(1959)

(15) J.J.O'Dwyer : The Theory of Dielectric Breakdown of Solids, (1964) Oxford Press

(16) R.Cooper and D.T.Grossart : Proc.Phys.Soc., **B.69**, 1351 (1956)

(17) 田中：電力中研技報 №66029(1966)

(18) T.Tanaka and Y.Inuishi : Japan J.A.P., **4**, 942(1965)

(19) A.Bradwell, R.Cooper, et al., : Proc.IEE, **118**, 247(1971)

(20) 宮内・矢作：電学誌，**92—A**，36(昭・47)

(21) 田中：電力中研技報 No. 67027(1967)

(22) 沢・家田ら：電学誌，**91**，1962(昭・46)

(23) T.Tanaka and Y.Inuishi : Japan J.Appl.Phys., **6**, 1371 (1967)

(24) Y.Toriyama, et al. : AIEEE, **EI—2**, 83(1967)

(25) W.G.Lawson : Proc. IEE, **113**, 179(1966)

(26) M.Ieda, et al. : J.Phys.Soc.Japan, **18**, 1103(1963)

(27) E.H.Martin and J.Hirsch : Solid State Commum., **7**, 279, 783(1969)

(28) E.H.Martin and J.Hirsch : J.Appl.Phys., **43**, 1001, 1008 (1972)

(29) 家田，沢，他：電学誌，**90**，956(昭・45)

(30) L.Friedman : Phys.Rev., **133**, A1668(1964)

(31) K.W.Böer : J.Non-Crys.Solids, **4**, 583(1970)

(32) D.B.Watson : J.Phys.D : Appl.Phys., **5**, 410(1972)

第5章　結　　論

ポリエチレン、電子線および原子炉照射ポリエチレン、および酸化ポリエチレンを用いて、電気伝導、熱刺激電流および絶縁破壊に関して行なったいろいろな実験と実験結果の検討を第2章から第4章にわたって述べてきた。得られた結果を以下に総括する。

(1) ポリエチレンの電流対電圧特性は、電界範囲によって、3領域に分けられる。すなわち低印加電界側から、オームの法則の成立する領域、続いてバルク中に生成された空間電荷に制限され電界の2乗に比例した電流の流れる領域、最後に電流の急増する領域である。また比較的高い電界下で常温では高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンよりも導電率が大であり、高温になるとこの関係が逆転するといった結晶化度効果が認められた。これは絶縁破壊の強度の大小関係とよく合った。

(2) 電子線照射によって導電率がほぼ1桁減少した。しかし低電界における電流の活性化エネルギーには変化が認められなかった。絶縁破壊の結果すなわち破壊強度の増加の面で高密度ポリエチレンの方が低密度ポリエチレンより照射効果があったことと合せ考えて、照射によってポリエチレン中の結晶領域に深いトラップが導入されたものと推定された。

(3) ポリエチレンはオゾン酸化によってカルボニル基が導入される。また一酸化窒素が存在するとニトロ基が導入されることが分かった。酸化ポリエチレンも電流対電圧特性は(1)で述べたことと大同小異であるが、試料によっては2乗則領域が消失してオーム則領域から直ちに電流急増領域に入ることもあった。酸化の進行とともに2乗則領域および電流急増領域は低電界側へ移行する。また温度が増加しても同様の現象が認められた。このことから比較的浅

いトラップが導入されたものと推定された。これは熱刺激電流の観測結果と合致した。

(4) ポリエチレンの2乗則領域の存在はトラップのある絶縁物の空間電荷制限電流を示すものであり、ポリエチレンの電気伝導は電子（正孔）が支配的であると推論した。さらに片面酸化ポリエチレンの電流対電圧特性において極性効果が認められたことからトラップは電子トラップであることを知った。

(5) 空間電荷制限電流領域に続いて、Lampert 流の電流急増は認められず、そのような急増の起る以前において他の効果が生じて電流は急増する。その効果は種々検討の結果、ポリエチレンのバルクの性質に支配されていることが分かった。

(6) 電流急増領域においては $\log(I/V)$ が印加電圧の平方根 $\sqrt{V}$ に比例することが分かった。これは Poole—Frenkel 効果による電流であると結論した。そして $\log(I/V)$ 対 $\sqrt{V}$ 曲線の傾きが Poole—Frenkel の理論値の½であることが分かり、浅いトラップと深いドナーを持つバンド・モデルによって検討した。

(7) 酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流は、高温充電の場合、300°K 以下では再現性がよいが300°K 以上の領域では再現性がきわめて良くなかった。時として電流の方向が逆転する現象も起った。本実験では120°K から300°K にわたって測定が行なわれ300°K以上では行なわなかった。また酸化および未酸化ポリエチレンの両者の熱刺激電流曲線の形は定性的にはよく一致するが、未酸化ポリエチレンの熱刺激電流はきわめて小さく、曲線の解析には不向きであった。そこで酸化ポリエチレンを用いて解析した。

(8) 熱刺激電流は高密度酸化ポリエチレンについては140°, 225°, 245° および300°K に電流ピークを持つ四つの熱刺激電流曲線から成っていること

とが分かった。低密度ポリエチレンにおいてもほぼ同じ温度において電流ピークが現われた。

(9) 複雑な熱刺激電流曲線から、部分加熱の方法によりまず、四つの熱刺激電流曲線に対応するトラップのエネルギー・レベルを決定した。さらにクリーニング法、イニシアル・ライズ法など併用して各熱刺激電流の電流曲線を分離して、電流ピークの起る温度Tm，各トラップのエネルギー・レベルEa，さらに各トラップの濃度 n_{to} を決定した。

高密度ポリエチレンに対して、Tm，Ea，n_{to} は低温側Tm から順にそれぞれ、140°K，225°K，245°K，300°K；0.09eV，0.17eV，0.35eV，0.62eV；nto は 10^{14}～10^{16} cm^{-3} と求まった。

低密度ポリエチレンに対しては、210°K，250°K，305°K；0.11eV，0.3eV，0.75eV；n_{to} ははぼ 10^{16} cm^{-3} と求めた。

(10) 低温側から第3番目ピークのトラップ濃度と、カルボニル基濃度とがほぼ比例関係を示し、またニトロ基の導入されたポリエチレンの熱刺激電流曲線においては殊に第2番目ピークが顕著に現われた。このことからポリエチレンに導入されたカルボニル基、ニトロ基がトラップの一つとして作用していることを結論した。これらは比較的浅いトラップとして主として非晶質領域に導入されると結論した。

(11) 低温充電においても熱刺激電流が得られた。また低温充電、高温充電いずれの場合でも熱刺激電流曲線の電流ピーク値と充電電圧との関係曲線が電圧軸上の原点以外の点を通る直線となった。この点を電界に換算するとほぼ100KV／cm～700KV／cm となった。この事実から、電荷注入が起っていること、熱刺激電流に寄与しているのはイオンや双極子ではないこと、注入電荷がトラップに捕えられそれが熱励起の際熱刺激電流に寄与していること

などを明らかにした。さらにトラップは電子トラップであるから注入電荷は電子と考えるのが妥当であると結論した。

(12) ポリエチレンの絶縁破壊特性は三つの温度領域に分けられる。すなわち破壊強度が温度に依存しない低温領域、温度上昇とともに破壊強度が低下する高温領域、さらに温度上昇により急激に破壊強度が低下する領域とに分けられる。しかし破壊機構はすべて電界から電子が得るエネルギーと格子へ失うエネルギーとの平衡の崩れる時点を破壊が起るとする考えで検討した。

(13) 低温領域では電子散乱効果の大きい、低密度ポリエチレン、酸化ポリエチレン、照射ポリエチレンの破壊強度は、そうでないものにくらべて大きい。殊に直流破壊強度はパルス破壊強度にくらべて、空間電荷効果のために、構造欠陥、不純物の多いポリエチレンでは常に大きい。しかし結晶化度の大きい未処理ポリエチレンではパルス破壊値と直流破壊値に差が見られなかった。ここでは試料の厚さ効果、温度依存性は認められなかった。低密度ポリエチレンでV字型V－t特性が得られた。

(14) 低温領域から高温領域への移行温度で、非晶質部分子運動が活発になるに従って空間電荷効果が薄らぎ、直流破壊強度はステップ状急減を示す。パルス破壊では空間電荷効果はないからステップ状急減は現われない。

(15) 高温領域ではパルス破壊強度が直流破壊強度よりわずかに大きい。パルス幅効果は認められず電子性破壊を裏付けることができた。酸化ポリエチレンの破壊強度は酸化が進行するに従って低下し、低温領域における破壊特性と反対の特性であった。

(16) この領域における破壊の機構を種々の理論と実験結果と対比して検討し、Fröhlich型電子熱破壊が最も実験結果をよく説明できそうであるが、なお不十分であった。そこでFröhlichの理論をホッピング・モデルによって変

容して検討した。実験結果をよく説明できた。また電子移動度の活性化エネルギーをほぼ0.2～0.47 eVと求めた。 これは妥当な数値と考えられる。

酸化の破壊強度に及ぼす影響、照射ポリエチレンの破壊特性もこの理論で説明することができた。

(17) 融点近くの破壊強度急減は一部マックスウエル応力による見かけの破壊強度の低下は考えられるが、破壊の機構は常温における機構がそのまま延長しているものとの考えで検討した。破壊強度の下りが大きい原因は電子移動度の急激な増加にあると考えられる。

(18) 絶縁破壊の実験に際して媒質中における局部沿面放電、媒質中に溶け込んでいる水分、低温ではシモであるが、には十分注意する必要がある。

そのために蒸着電極を付けられたヘソ型試料が最適である。このようなことを実験事実によって例示した。

以上高分子絶縁材料の絶縁特性を電気伝導から破壊にいたる過程についていろいろな角度から、ポリエチレンを用いてさらにその構造を変化し、その構造変化との対応関係を見ると言う方法によって調べ、第2章から第4章までの結言および第5章総括に示したように多くの知見を得ることができた。

また第2章に提示した問題、すなわち電荷担体の種類、それの発生源、移動度はいくらか、の問に部分的には答を用意し得たものと考えられる。しかし移動度に関する知見が現在本研究だけでなく高分子絶縁材料の研究全般にわたって空白状態であるため、実験結果の解析をきわめて困難にしている。今後この方面の研究が意欲的に進められなければならない。

近年この方面への関心が多くの研究者の間で高まりつつあることはきわめて喜ばしいことである。

謝　辞

本論文を結ぶに当たり、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。

著者の大阪大学工学部犬石研究室での内地留学を深い御理解をもってお許し下さりさらに本研究の期間中終始御指導御鞭撻をいただきました姫路工業大学吉田稔彦教授、海津明彬教授、塩谷茂治教授、大平恭造教授ならびに福井和久海教授に謝意を申し上げます。

著者が大阪大学工学部犬石研究室に内地留学中ならびに研究の過程において種々御指導と御便宜をいただき、また御討論いただきました川辺和夫大阪大学教授、久保宇市元大阪大学講師、ならびに本実験の一部に御協力をいただいた日東電気工業株式会社技術研究所森内孝彦氏、さらに犬石研究室の皆様に感謝致します。

さらに試料の一部を御提供下さりかつ電子線照射の御便宜をおはかりいただいた住友電気工業株式会社研究部部長法貴四郎氏ならびに赤外吸収スペクトル測定に際し御便宜をいただきました姫路工業大学助教授三軒斉氏に感謝致します。

研究業績目録

発表論文

(1) ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊

電気学会雑誌、 84, 129 (昭、39)

(2) Charge Storage and Thermally-Stimulated Current in Oxidized and Nonoxidized Polyethylene

J. Electrochemical Soc. (投稿中)

(3) 酸化および未酸化ポリエチレンの熱刺激電流

電気学会雑誌 (投稿中)

(4) Electric Breakdown of Oxidized Polyethylene in Low-Temperature Region

Japanese J.App. Phys. (投稿中)

(5) 酸化ポリエチレンの高温領域における電気伝導と絶縁破壊

電気学会雑誌 (投稿中)

(6) ポリエチレンの絶縁破壊に及ぼす酸化の効果

姫路工業大学研究報告 No. 21-A, 15 (昭、43)

学　会　報　告

(1)　高分子薄膜の絶縁破壊と電気伝導

昭和37年電気四学会連合大会　　昭和37年4　月

(2)　高分子薄膜の絶縁破壊と電気伝導

昭和37年電気関係学会関西支部連合大会　　昭和37年10月

(3)　高分子薄膜の絶縁破壊の時間効果

昭和38年電気四学会連合大会　　昭和38年4　月

(4)　ポリエチレンの油中コロナ劣化

昭和39年電気四学会連合大会　　昭和39年4　月

(5)　ポリエチレンのコロナ劣化の進行様相

昭和40年電気四学会連合大会　　昭和40年4　月

(6)　ポリエチレンの酸化と絶縁破壊強度

昭和42年電気四学会連合大会　　昭和42年5　月

(7)　酸化ポリエチレンのパルス破壊

昭和42年電気関係学会関西支部連合大会　　昭和42年10月

(8)　酸化ポリエチレンの電気伝導

第3回誘電材料導電特性専門委員会　　昭和42年11月

(9)　酸化ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊

電気絶縁材料シンポジウム　　昭和43年10月

(10)　固体の絶縁破壊に影響する表面堆積電荷効果

昭和43年電気関係学会関西支部連合大会　　昭和43年11月

(11)　酸化ポリエチレンの過渡電流特性

昭和44年電気関係学会関西支部連合大会　　昭和44年10月

(12)　片面酸化ポリエチレンの電気伝導特性

昭和46年電気学会全国大会　　昭和46年3　月

(13) ポリエチレンの絶縁破壊におよぼす酸化効果

第四回電気絶縁材料シンポジウム　昭和46年 9 月

(14) PE の低温破壊特性と2次効果

昭和46年電気関係学会関西支部連合大会　昭和46年10月

(15) ポリエチレンの熱刺激電流（低印加電圧の場合）

昭和47年電気学会全国大会　昭和47年 3 月

(16) ポリエチレンの熱刺激電流

第五回電気絶縁材料シンポジウム　昭和47年 9 月

(17) Charge Storage and Thermally-Stimulated Current in Oxidized and Nonoxidized Polyethylene.

Symposium on Elecrets, Charge Storage, and Transport in Dielectrics.　昭和47年10月