

| 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 | |

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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 土

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

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、賞稿に関するお問合せ等には受付番号を記して 下さい。) 煎化/ポリエチレンの高温夜坂いわりる運気 何、草之怨得人夜腹昭和48年1月8日 東京都千代田区有楽町1 電気学会 編。能

寄稿受付番号

48-5



① Title: S7d20 No. Electric Breakdown of Oxidized Polyethylene in Low-Temperature Region 審議の結果は、迫つて通知 · by: いたします 連絡は必ず受理番号と Kiyoshi AMAKAWA and Yoshio INUISHI JJAP編集部 (図 写真 表を含む原稿全体の枚数) pages: 7. 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 Η 最終結果 47.12.28 J J (4) E. 名(漢字で全著者名を審き 連絡責任者の氏名の左肩に〇印をつけ 各自署名のこと) 「天川清士 A 応用物理学会 日本物理学会 会員番号 No.9813 投 大石嘉雄 No.5284. 票 时期前 学科名 電気工学教室 望路市 ⑤ 研究為所: 姬路工業大学 名称 (0792) 66-166 KA ⑥資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 🗴 褒のすけてみえない用紙に 1行おきに (できればバイカで) タイプしてありますか. 図 Full paper の Synopsis は 65ストローク×13行以内ですか. 図 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. 編集委員会における英文のチェック 🗴 図の挿入個所が本文中に指定してありますか. A は記入しないで下さい欄は必ずタイプして下さ 👿 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.. В 🎗 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) Ć 🗴 Reference の寄き方は「投稿の手引」に従っていますか。 28.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. ⑦ 自宅住所 姬路市八代宫前町870の4番地 (0792) 89-1341. 電話番号 ⑧ 適絡場所(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 電話番号(0192)66-1661(代) 寳 任 (内線 44 姬路市書了 2/67. 者 姫路工業大学電気工学教室 天川清士 锊

Ρ

稿

ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壞に関する研究

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。以下各章で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

-1 -

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、10⁵ V/m 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ツブ濃度とカル

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50μ sec 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。

- 3 -

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Peole - Frankel 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ばす酸化の影響 | 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 |
| 3. 6 | 結 言 |
| 第4章 | ポリエチレンの絶縁破壊 79 |
| 4. 1 | 緒 言 |
| 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襲強度の温度依存性 |
| | 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 |
| 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 |
| 4.4.5 | 酸化ポリエチレンの絶縁破壊 ···································· |
| 4. 5 | 実験結果の検討 |
| 4. 5. 1 | ポリエチレンの融点付近における絶縁破壊 |
| 4. 5. 2 | 高温 領域におけるポリエチレンの絶縁破 壊 |
| (]) | 従来の理論による実験結果の検討 |
| (∐) | 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 |
| 4.6 | 結 言 |
| 第5章 | 結 論 120 |
| | - 6 |

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⁾ 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



第1.1図 電力需要の推移⁽¹⁾

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

-1 -

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,ビニルフオルマニル,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

-2 -

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⁾

- 3 -

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, P6(昭44)森北出版

(2) 石崎:電学誌, 92, 1003(昭47)

(3) 田中・犬石:電気材料 (昭39)オーム社

(4) 武:電学誌, 92, 995(昭47)

(5) 犬石・渡辺:電気学会,電気絶縁材料シンポジウム 2-1(昭43-10)

(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

- 6 -

導によるMartin・Hirsch $G^{(3)}$ 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 10⁶ (cm^2 / V ・sec), 80 ° の時 10⁵ (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

-7-

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⁽¹⁾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ツブであるとしその トラツブ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巧し、高分子内にトラツ ブ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 ブが存在すること、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。

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、 ℓ > a また

- 9 -

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

 $\mu = (q/kT) \langle \tau v^2 \rangle \simeq (q\tau/kT) (Wa/\pih)^2 \dots (2.1)$ またエネルギー・バンド・モデルでの移動度の下限はh/ $\tau \langle W$ であるから

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

ただし、qは電子電荷、kはボルツマン定数、Tは絶対温度

 $a = 3 \times 10^{-8}$ (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(cm²/Vsec)となる。 したがって移動度1(cm²/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

と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)

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

熱的活性のホッピングの場合は

 $\mu_2 = \mu_1 \exp(-\Delta E / kT) \qquad \cdots (2.4)$ で与えられる。

とゝで、 Rはトラップから次に飛び移るトラップまでの距離、 ^νph はフオノン振動数、αはトンネル係数、ΔE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

-11-

チレンの光伝導の温度特性、 光強度依存性および時間応 答から二種のトラツブと一 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。

空間電荷制限電流

2.2.3

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エルミー準位 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。すなはちく 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。

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

$$J_0 = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3}$$



第2.2図 単純化したエネルギー

準位図



第2.3図 電子線照射ポリ エチレンのエネル

ギー準位図

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⁾

$$\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 \cdot \boldsymbol{\theta} \qquad \dots \dots (2.6)$$

 $\theta = n/n t = (N_c /N t) \exp(-\frac{Ec - Et}{kT}) \dots (2.7)$

こゝで、nは伝導帯電子濃度、n; 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。^(D) 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,VTFL 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。

-13-



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}:トラツブ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

- 14 -

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





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

-15-

ポテンシャル障壁の低減分△ダはFを電界強度として、

Poole - Frenkel 効果では

Schottky 効果では

 $\Delta \phi_{s} = \beta_{s} F^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{2} \beta_{p} F^{\frac{1}{2}}$ (2.8) と表わせる。したがって低電界導電率を σ_{o} 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 $\sigma_{pF} = \sigma_0 \exp(\beta_p F^{\frac{1}{2}} kT)$(2.9)

Schottky 効果では $\sigma_s = \sigma_0 \exp(\beta_s F^{\frac{16}{2}}/kT)$ ……(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%m³ 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%m³,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

-16-

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。

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



第2.7図 ポリエチレンの酸化処理 装置(すべてカラス製)

界が加わるようにすることなどのために、真空中でフィルム表面に金 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12mmダ,8mmダである。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

90 リエチレンの照 射線量は1M 80 rad であり、 70 8 この程度の照射 60 쓝 では結晶化度は 瓓 阁 50 変らず、また試 40 料の赤外吸収ス ペクトルに照射 30 2000 による構造変化 は見出されなか 第2.9 図

電子線照射ポ



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

-18-

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⁽²⁾ 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 m^{-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。⁽²⁾ 伝導電流の測定においては、波数 1635 m^{-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 I₀、透過光強 さをIで表わすと、Lambert – Beerの法則によれば、

 $I = I_0 \exp(-kcd) \qquad \dots (2.11)$ あるいは、 $D = \log(I_0/I) = 0.434 kcd \qquad \dots (2.12)$ 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 程度を示す自安として吸光度 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。 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 1715^{cm⁻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ブ 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:12mag)

- 21 -

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 合が多電界側では もの高電増し始め なくなる。試料温 なくなる。試料温 りも傾斜が急 になりオーム則か ら 2 乗助へのスー



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 m Ø)

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 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(アレニウスブロット)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:0.6 eV, 未照射:0.7 eV, 高密 度ポリエチレンでは、照 射:0.6 eV, 未照射: 0.6 eV 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・ブロット (印加電界:'0.5 MV/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、 Rogg en²⁴ 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

-25-





電流電圧特性

電極有效直径8mmø

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8mmø

20分值

試料厚さ23≠m

- 27 -



第2.16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。





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 mm Ø

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。

- 29 -

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0.7~0.75 eV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

 $(0.03 \sim 0.04 \,\mathrm{MV/cm}; 100 \,\mathrm{V})$

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。

-30-

- (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 10⁵ V/cm と見積られる。
 後述の熱刺激電流の実験から 10⁵ 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乗則領域はトラツブの 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 ヤ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

- 31 -

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√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 bulkcontrol 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

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50×m,60分値,電極有効直径35mmØ

- 32 -

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⁽²⁾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35mm Ø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扣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 0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0の値 は大きくなり、電流はチャイルド則に近ずく。

- 33 -

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^(D)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) 電子なたれ (2) 電極からの SC not t Ky j | 亟からの Schottky 放出 |) |) 電子なだれ | (1) |
|-----------------------------------|------------------|---|---------|-----|
|-----------------------------------|------------------|---|---------|-----|

(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⁶⁹⁶⁰⁰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

- 34 -

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 √ 下 特性の直線の傾き

 $\triangle \log(I/V) / \triangle V$

すなわち



第2.20図 酸化高密度ポリエチレンの log(I/V)-√V 特性

を求める。これに試料厚さの平方根 √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。⁽³⁾ 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

- 35 -

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 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



第2.2 1図 酸化低密度ポリエチレンの

log (I/V)−√V 特性

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。

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⁽²⁰⁾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



第 2.2 2 図 log(I/V)-√V 特性 の高電界における直線の傾きと 理論値との比較

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/m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。

- 37 -

以上のことからポリエチレンにおいて浅いトラツブと深いドナーが 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,および導電率々は、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、 トラツブ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 Nc. フェルミ 準位をくとすると、もちろん E_t>ζ>E_d であるから

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

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

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

$$N_{d} = n_{d}+n_{t}+n = n_{d}+n_{t}$$

(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、

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

と求まる。ただしりおよび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 っ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ni が配分されていると考えるこ ともできる。すなわち

 $n_i = n + n_t (\equiv \alpha N_t)$ ……(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。

$$n = N_{c} \exp\left(-\frac{E c - \zeta}{kT}\right) \qquad \dots (2.17)$$

$$n_{t} = \frac{Nt}{1 + \exp\left(\frac{E t - \zeta}{kT}\right)} \qquad \dots (2.18)$$

これからまず

$$n(Nt-nt) = Nc nt exp \left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad \dots \quad (2.19)$$

が求まり、Nt −nt ≑n,nt = αNt とおくなら、さらに浅いトラツ ブが Poole – Frenkel 効果にあずかるとすると(2.19)式から直 ちに

$$n = \sqrt{\alpha \operatorname{Ne} \operatorname{Nt}} \exp \left(-\frac{\operatorname{E}_{c} - \operatorname{E}_{t}}{2 \operatorname{k} \mathrm{T}}\right)$$

$$\times \exp\left(\beta_{P}\sqrt{F}/2\,\mathrm{kT}\right) \qquad \cdots (2.2\,0)$$

および

$$\sigma = q \mu \sqrt{\alpha \operatorname{N} c \operatorname{N} t} \exp\left(-\frac{\operatorname{E} c - \operatorname{E} t}{2 \operatorname{k} T}\right)$$

$$\times \exp\left(\beta \rho \sqrt{\operatorname{F}} / 2 \operatorname{k} T\right) \qquad \cdots \cdots (2.21)$$

$$-39 - 39 - 30$$

と求まる。これらいずれのモデルでも log(I/V)-√V 曲線の高電 界における傾きが Schot tky 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 ⁿ 立ち上がり ⁿ⁽¹⁾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、水素原子は幾分ブロトン化する。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 ブ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

-40 --

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、こうでは理論的 な厳密性は犠性にしている。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⁶² 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

— 41 — İ

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 √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パ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

- 42 -

化ポリエチレンのトラッブ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, P3(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., A 236, 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)
- (1963) K. Yahagi and A. Danno : J. Appl. Phys., 34, 804 (1963)
- (1) A. Charlesby and R. H. Partridge : Proc. Roy. Soc.,
 A 271,170,181 (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)

-44-

L. Friedman : Phys. Rev., 133, A1668(1964) (13) K. W. Böer : J. Non-Cyst. Solids, 4, 583(1970) (14) Y. Watanabe. et al., : Japan J. Appl. Phys., 7, 854(1968) (15) A. van Roggen : 1965 Ann. Rept. Conf. on E. I. P3 (16) M.A. Lampert : Phys Rev., 103, 1648(1956) (17) J. Frenkel : Phys. Rev., 54, 647(1938) (18) J. G. Simmons ; Phy. Rev., 155, 657(1967)(19) L. H. Cross, et al. : Disc. Farady Soc., No 9, 235(1950) (20) F. M. Rugg. et al. ; J. Polymer Sci., 13, 535(1954) (21) Y. Toriyama et al : AIEEE EI-2, 83(1967) (22) 日本物理学会編:高分子の物理, P338(昭42)朝倉書店 (23) A. van Roggen ; Phys. Rev. Letters, 9,368(1962) (24) M. Ieda. et al. ; J. Phys. Soc. Japan, 18, 1103 (1963) (25) 宮内・矢作ら:電学誌,92-A,36(昭.47) (26) 沢・家田ら:電学誌 , 90 , 956 (昭.4 5) (27) 稲垣・篠原:電学誌,81, 1077(昭36) (28) 松延・犬石ら;電学誌 , 91 , 1168(昭45) (29) O. Nakata and T. Hirai : Rep. Progr. Poly. Phys. Japan, (30) 8, 339(1965)井本: 有機電子論 [, P 53 (昭.41) 共立出版 (31)

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

- 45 -

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 ブ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・パ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⁾⁽⁰⁾ Coppage ら⁽⁸⁾ はバルス・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(mg/V·sec)としMartin·Hirschら⁽⁰⁾は同じくポリスチ レンを用いて正孔移動度を10⁻⁵~10⁻⁶(m^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・マイクロフォン⁽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 $\hat{s}^{(14)(15)}$, Perlman $\hat{s}^{(16)}$ 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 $\hat{s}^{(14)}$ 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 $\hat{s}^{(16)}$ 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 10¹⁶ (cm^{-3}) と推定した。

- 47 -

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: $\mu \tau F; \mu$ 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 $\delta^{(0)}$ のデータを用いて概算してみる。 マイラで $\mu \tau$ は 10^{-10} cm²/V, 電界強度はほぼ 3×10^6 V/cm であるか ら Schubweg は 3×10^{-9} cm すなわち 3μ m 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 ξ 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 1μ m 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

- 48 -

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。PerIman ら⁽¹⁰⁾ 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。試料フイルム厚さを d,電子の平均注入深さをδ,空 間電荷濃度を

 $\rho \left(= \rho_f + \rho_t = q n_f + q n_t \right)$ $\exists \beta \kappa \delta \ll d \xi \exists \delta_{\circ}$

こゝでnは電子濃度でさり、β 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 d^x 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 d j と すると、

$$d j = \rho_f d x v(x) / d = J(x) d x / d \qquad \dots (3.1)$$

$$F(x) \doteq \rho (x - \delta) / \varepsilon \qquad \dots (3.2)$$

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

- 49 -

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。

$$j = \int_{0}^{\delta} d j = (\mu q^{2} \delta^{2} / 2 \epsilon d) n_{f} (n_{f} + n_{t}) \cdots (3.4)$$
$$= (\mu q^{2} \delta^{2} / 2 \epsilon d) \cdot n_{f} n_{t} \cdots (3.5)$$

Cゝで、υ(#)は電子速度、εは試料誘電率、また(3.2)式ではδ≪ dの、(3.5)式ではnf < nt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

$$(1/q) (\partial J_{\partial x}) = dn_f / dt + dn_t / dt + n_f / \tau \dots (3.6)$$
$$dn_f / dt = -n_t / \tau_T + n_f (N_t - n_t) Sv \dots (3.7)$$

あるいは、2式からdnt/dtを消去して

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

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

$$\tau_{\mathrm{T}} = \tau_{0} \exp\left(\mathrm{Ea/kT}\right) \qquad \cdots (3.9)$$

これ以後の議論は全く Haering・Adams⁽²⁰⁾のそれと同じである。 す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。

$${}^{\mathbf{n}}t/\tau_{\widehat{\mathbf{T}}} \doteq {}^{\mathbf{n}}f/\tau \qquad \cdots (3.10)$$

- 50 -

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 $n_t = n_{to} \exp(-\int dt/\tau_T) \cdots (3.12)$ 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。

$$j = \frac{\mu (q \delta^{n} t_{0})^{2}}{2 \epsilon d} \frac{\tau}{\tau_{0}} \exp \left[-\frac{Ea}{kT} - \frac{2}{\beta \tau_{0}} \int_{T0}^{T} \exp \left(-\frac{Ea}{kT} \right) dT \right]$$
$$\cdots (3.13)$$

(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。

$$j = \frac{\mu (q \delta n_{t_0})^2}{2 \varepsilon d} \cdot \frac{\tau}{\tau_0} \exp \left(-\frac{Ea}{kT}\right) \qquad \cdots (3.14)$$

この式は、電流の対数対温度の逆数のブ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⁽²⁾ 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 ⁿio は

nω=(Q/qδS)(2d/δ) …(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 ⁶²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。⁽⁶⁾

3.3 実験方法および試料

試料両面に直径35mm ダ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 60mm ダ,長さ100mm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 ブが溶接されている。

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 mHg 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

- 52 -

15 d 19. 🕶

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 イャグラムを示す。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 method²⁰,部分加熱⁽¹⁶⁾, あるいは Initial rise method²⁰⁾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。

- 53 -

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[¬]に吸収ピークをもつ試料をも用いた。この吸収ビークはポリエ 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⁽²⁾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1280cm⁻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

- 54 -

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33, 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 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

- 55 -



充電時間:70min,温度上昇率:4.1℃/min

| а | D = 0.2 | 1 KV | 80℃ | | | |
|------------------|-----------|--------|------|--|--|--|
| b | D = 0.2 | 1.9 KV | 0 °C | | | |
| c | D=0.2 | 1.9 KV | 40℃ | | | |
| d | D = 0.1 2 | 1.7 KV | 20℃ | | | |
| $(1715 cm^{-1})$ | | | | | | |

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・ブ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図の曲線の同様のブロットを





d … $D_{1715} = 0.12$ d $_{1635} = 0.1$ 1.7 KV, 25 °C 4.1 °C/m in d … $D_{1715} = 0.07$ d $_{1635} = 0.05$ 1.7 KV, 50 °C 3 °C/m in, 7 0 m in 充電 (第 3.4 図 d 参照)



- 57 -

も示す。電流のアレニウス・ ブ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・ブロッ 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



- (1) NO 011 EG 05 C mingr
- (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

ブロツト

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。

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%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

- 59 -

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°C/mai 充電:1.7 KV,80 mai,20°C

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・ブロットを示す。 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 して再びブロットすると、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ブラトウ部分が存在し、酸 化高密度ポリエチレンでは0.17,0.35,0.62 eV 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, 0.3,0.75 eV 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。

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(nto))などを知 るためには、かなり やつかいではあるが Cleaning

method²²を用い

熱刺激電流の各ピ

第3.10 図 第3.8 図の熱刺激電流の アレニウス・ブロット

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3.14図において、図中に記入してある数値は低温側から数え

- 61 -



第3.11 図 第3.9 図の熱刺激電流の アレニウス・ブロット



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)

- 62 -



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番ビ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

-63-

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・ブ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nso 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 | 0.1 7 | 0.35 | 0.62 | | | |
| $n t o (cm^{-3})^{\textcircled{a}}$ | 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 | | | |
| Ea(eV) | × | 0.1 1 | 0. 3 | 0.75 | | | |
| $n to (cm^{-3})^{\textcircled{1}}$ | × | 1.2×10^{16} | 2.3×10^{16} | 2×10^{16} | | | |
| (a) : $D = 0.12$ | (1715 <i>cm</i> ⁻¹) | の試料; × | :存在するが | 決定せず | | | |
| ⑤:D=0.38(〃) 〃; 1.7KV,70min 充電 | | | | | | | |
| | • | - 64 - | | | | | |

| D(1715 cm ⁻¹) | 0 ^a | 0.05 ^a | 0.1 2 ^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} | 1016 | 2.3×10 ¹⁶ | |

第32表 第3番目ピークの nto に及ぼす酸化効果

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(Ea)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⁶⁴で求めたところほぼ 1 μ m と推定さ れたので、ntoの計算においてδの値を1 μ m とした。トラップ濃 度として約10¹⁴~10¹⁶ cm⁻³ と求まりマイラなどの値^{60,65,69}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 ℃ に冷却後70分間充電した後熱刺

- 65 -



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ビーク

b₁~ b₃:それぞれ第 3.15図のb1, b₂ および b₃ ビーク

第3.16 図 熱刺激電流ビーク電流値

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1715m¹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

- 66 -

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 $Vo(Vo \neq 0)$ の点を通る。この Vo の値は、直線 a と b₃ に対してはほぼ700V ~1 KV, b₁ と b₂ 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 140~200 KV/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

- 67 -

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)物質内の不純物ィオンの移動、(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⁽²⁾現象は複雑である。

ー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⁽⁹⁾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,カルナウパワックスではこのことが認められている。⁽¹⁹⁾⁽¹⁾ 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⁾⁽⁴⁾⁽⁶⁾高松ら⁽²⁾はポリフッ化ビニリデンを 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30 KV/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(800 KV/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

- 68 -

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⁴⁴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(4)(の)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沖入が起っており、沖入電子は陰極 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った、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 , $\gamma = \beta$ 散がそれぞれ340°,233° および158 % でそれぞれ認められている⁽³⁾。

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

-70-

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。³³⁶⁴ 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

-71 -





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



との関係でブ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⁶⁹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、 Amstrong 5⁽⁶⁾ 木榑・矢作5⁽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1635㎝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⁽⁹⁾か らみても電子教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1635㎝¹¹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⁽⁹⁾。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

- 72 -

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

- 73 -

を目的として実験を行なった。

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ビ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100 KV/m~700 KV/m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 ブのトラッピング・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 0.6 2 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 ほ10¹⁵~10⁴⁶ 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1280cm⁻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)
- (1) 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)
- 49 A.C.Lilly and et al. : J.Appl. Phys., 41, 2007(1970)

- 76 -

- (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)
- (2) G.F.J.Garlick and A.F.Gibson : Proc. Phys. Soc., (London)
 60,574(1948)
- (2) 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)
- 63) 太田・高橋・中山:ポリエチレン, P.49,130(昭・36)日刊工業

- 77 --

- 84 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 き件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ばれば 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

- 79 --

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

- 80 -

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。

(5)(6) ポリエチレンの絶縁破壊に関しては Oakes の古典的な仕事がある。絶 縁研錬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 (7) 結果をBird・Pelzer らも得ている。彼らはFrohlich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 (8) 上で温度の上昇とともに低下する。Stark Garton 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。 大石⁽⁹⁾はマイラを用いて、天川・大石ら⁰⁰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亀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 (1) Fava 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⁴⁰⁰のまのと 同じ結果を得た。Fava Block·Legrand 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。 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 る電子件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)~60)

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

- 81 --

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⁽¹⁹⁾が有名である。

F_b = H/ ℓn(d/40 λ) (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,

Fb 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き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、107 V/cm程度の電界で陰極から電

- 82 -

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ヨットキー効果、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107 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) 電子熱破壞

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⁾⁽¹⁾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

(5) 電気機械破壊

Stark Garton 6⁽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

 $F_b = 2 \times 10^{-3} \cdot \sqrt{Y} / \sqrt{\epsilon_r} MV / cm$ (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

- 83 -

も高いという一見奇妙に感ぜられるような実験結果⁴⁰⁰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き 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





- 84 -

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

- 85 -

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

| 発表者 | 直流 | | パルス | | |
|-----------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|--|
| | $F_b(MV/cm)$ | ∂F _b ∕∂T | $F_b(MV/cm)$ | ∂F _b ∕∂Τ | |
| 天川・犬石 ^a | 7. 5 | $\simeq 0$ | 6.4 | $\simeq 0$ | |
| R.A.Fava ^a | 6.8 | $\simeq 0$ | 6.5 | $\simeq 0$ | |
| 田 中 b | 5.0 | > 0 | 5.5 | $\simeq 0$ | |
| 沢·家 田 ^b | 6.0 | > 0 | 6.4 | \simeq 0 | |

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)

a ヘソ型試料, b 板状試料

- 86 -

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)

-- 87 --

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),(d)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きとの 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

- 88 --

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(ヘソ部厚き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。

-89-

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 /ℓm -196℃,ヘソ型高密度ポリエチレン

(A) 直流破壞

(B) 方形波パルス (2^μ sec) 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 # Sec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。

-90-



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 度よい著しく高く、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は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

- 91 --

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5 4 Secから5 msec 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20~30 μ Sec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100 μ Sec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 5~10 μ Sec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

-92-



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

- 93 -



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-650℃での低密度ポリエチレンの場合破壊までの時間が100 μ sec~ 4msee間では破壊強度の値が他の場合にぐ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5 # sec ~ 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

- 94 -

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明言はできないが、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東密度 3×10^{11} neutrons/cm/sec 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

-95-
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。⁽²⁾ 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

- 96 --

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



- 97 -

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 " のエネルギ深さへ∇を求めると、低い温度側で ほぼ 0.0 6~0.0 7 eV、融点近くで 0.2 1 eV となる。前者の値は埋め込み試 料でLawson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

- 98 --



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 μ Sec 100 μ Sec | 1.5 #Sec |
|-----------------|--------|-----------------------|----------|
| 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

- 99 -

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へ 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 mm 中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 に及ばす酸化の効果

~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 # 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はぼ 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

- 101 -

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 6⁽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 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⁾ま 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 懐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 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(1.5) µsec~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 また電荷担体(電子、正孔)の移動度が急増するなどと数多くある。 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

- 103 -

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。

- 104 --

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(ΔV)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0.06 eV(低温側),0.21 eV(高温側);低密度ポリエチ

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、 $\Delta V \gg kT_0$ (k: ボルツツマン定数,To: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

- 105 -

 $\sigma を、 F^2 \ll F_b^2$ の条件のもとで、 $\sigma = \sigma_0 \exp(V \cdot F^2 / \Delta V \cdot F_b^2 \cdot e)$ 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。

ID 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 Frohlich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、⁽²⁰⁾²³⁾ 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 μ=μo exp (-E4/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。⁽²⁹⁾ ポリエチレンの酸化および電子線照射はそれぞ

- 106 -

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; フエルミー・レベルをくとすると、次式が成立する。ただし Tは温子温度とする。

$$n = Nc exp\left(-\frac{Ec-\zeta}{kT}\right) \cdots (4.4)$$
$$ns = Ns exp\left(-\frac{Es-\zeta}{kT}\right) \cdots (4.5)$$

- 107 --

あるいは $ns/n = (Ns/Nc)exp\left(-\frac{Es-Ec}{kT}\right)$

= $(N_{s}/N_{c}) e_{xp} (\triangle E/kT)$ (4.6)

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

 $(\partial \mathbf{E}/\partial \mathbf{t})$ ga i n = $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{F}^2 = \mathbf{q} \mathbf{n} \boldsymbol{\mu} \mathbf{F}^2$ (4.7)

$$(\partial \mathbf{E}/\partial \mathbf{t})|_{0SS} = \frac{\mathbf{n}_{S}}{\tau_{S}} \cdot (\mathbf{h}\nu) \mathbf{n} (\mathbf{T}_{0}) \left\{ \exp\left(\frac{\mathbf{h}\nu}{\mathbf{k}\mathbf{T}_{0}} - \frac{\mathbf{h}\nu}{\mathbf{k}\mathbf{T}}\right) - 1 \right\} \dots \dots (4.8)$$

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、

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

ただし $A = q\mu_0 \tau_s Nc/h\nu Nsn(T_0)$ (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_b² exp
$$\left(-\frac{E\mu+\Delta E-\beta_{p}\sqrt{F_{b}}}{kT}\right) = exp\left(\frac{h\nu}{kT_{0}}-\frac{h\nu}{kT}\right)-1\cdots(4.11)$$

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 = Fb 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 $\nu << kT_0 < kT$ をを考慮して式を整理すると、

$$\frac{1}{E\mu + \triangle E^{-\beta} p \sqrt{F_b}} \stackrel{:}{=} \frac{1}{kT_0} - \frac{1}{kT} \qquad (4.12)$$

Ae
$$\mathbf{F}_{\mathbf{b}}^{2} \exp\left(-\frac{\mathbf{E}\mu + \Delta \mathbf{E} - \beta \mathbf{p}\sqrt{\mathbf{F}_{\mathbf{b}}}}{\mathbf{k}\mathbf{T}_{\mathbf{0}}}\right) = \frac{\mathbf{h}\nu}{\mathbf{E}\mu + \Delta \mathbf{E} - \beta \mathbf{p}\sqrt{\mathbf{F}_{\mathbf{b}}}} \dots (4.13)$$

あるいは

$$\mathbf{F}_{\mathbf{b}}^{2} = \frac{1}{\mathbf{A}e} \cdot \frac{\mathbf{h}\nu}{\mathbf{E}\mu + \Delta \mathbf{E} - \beta \mathbf{p}\sqrt{\mathbf{F}_{\mathbf{b}}}} \cdot \exp\left(\frac{\mathbf{E}\mu + \Delta \mathbf{E} - \beta \mathbf{p}\sqrt{\mathbf{F}_{\mathbf{b}}}}{\mathbf{k}T_{\mathbf{0}}}\right) \cdot (4.14)$$

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 ($E\mu + \triangle E - \beta p \sqrt{F_b}$) $\Rightarrow 0.06 \sim 0.065 eV となる。(4.14)式は破壊強度$ 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4.2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

-109-

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)

| <u>温</u> 度(C) 吸光度D(1715cm ⁻¹) | | 20 | 67 | 97 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| 高 密 度 ポリエチレン | 0 | 0.47 | 0.3 9 | 0.36 |
| | 0.0 7 | 0.4 5 | 0.37 | 0.3 4 |
| | 0.1 8 | 0.33 | 0.27 | 0.2 4 |
| 低 密 度 ポリエチレン | 0 | 0.4 4 | 0.3 4 | 0.3 3 |
| | 0.0 9 | 0.3 5 | 0.30 | 0.3 0 |
| | 0.28 | 0.27 | 0.2 0 | 0.2 6 |

まる、これはMartin・Hirsch ら⁽²⁾⁽²⁹⁾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 と意えられる。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 上三ともに増加し、殊に融点近くの高温になるとその増加は著しい。⁽²⁾⁽²⁹⁾ 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

- 110 -

Eμ,τs,Nsおよびμω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μω で あろう。ホッピング・モデルにおいてμωは

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

あるいは、α **Q**(Ec-E)^½ として方形ポテンシャル障壁を仮定すると

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

と表わせる。

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/αは特性トンネル長さ, rは定数, Eはトラップのエネルギ ー・レベルである。

移動度 m は a にきわめて敏感である。特性トンネル長さ (1/a) 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 m 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 rs, 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 (4.14)のAを減少させし たがって破壊なるものであり、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 m はど 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 端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き効果はない。
- (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は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) $\partial \mathbf{F}_{\mathbf{h}} / \partial t = 0$ 、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き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⁽²⁾,家田ら⁽²⁾は厚き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ほぼ 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、(ii)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⁾、Watson⁶² 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^{(2) (2)}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24 chy sec⁽²⁾ あるいは3 ch/ ∇ ·sec⁽²⁾また電子平均自由行程を $\lambda e = 200 \sim 250$ Å 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 ch/ ∇ ·sec⁽²⁹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

- 113 -

いないことが分ったと言う事実、(III家田らは-196℃において厚き効果を 認めていながら 75℃ で厚き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[∂]Fb/∂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。

 $(\partial E/\partial t)gain = (n \cdot q^2/m) \tau c F^2$

 $(\partial \mathbf{E}/\partial \mathbf{t})_{1088} = \mathbf{B}/\tau_{1}$ (4.18)

 $(\partial E / \partial_t)_{gain} = (\partial E / \partial_t)_{loss}$ の時F=F_b ……(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、τc は電子の緩和時間、

1/τi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τω, τio さらに添加不純物に対するそれらをそれぞれτω, τii 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

 $1/\tau_{c} = 1/\tau_{c_{0}} + 1/\tau_{c_{1}}, 1/\tau_{i} = 1/\tau_{i_{0}} + 1/\tau_{i_{1}}$ …………(4.20) 上4式(4.16),(4.17),(4.18),(4.19)から直ちに次式を得る。

- 114 -

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

 $\{(F_{b} / F_{b})^{2} - 1\} - D / \neg \Box$

(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。したがっで空 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

- 116 -

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。 は 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

- 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)
- (1) 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)
- US 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)

- 118 -

- 20) 宮内·矢作:電学誌, 92-A, 36(昭·47)
- (21) 田中:電力中研技報 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 Commun., 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)
- 62 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はぼ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 2 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

- 121 -

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Tnn,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 10¹⁴~10¹⁶ 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}はほぼ 10¹⁶ cm⁻³と求めた。

- (0) 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はぼ 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。
- (1) 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

-122-

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∇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、非晶質部分子連動が活発になるに 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 ルギーをはば 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、の間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 御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ばす酸化の効果

姫路工業大学研究報告 Mc 21-A, 15 (昭、43)

| 于 云 郑 ī | 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 高分子薄膜の絶縁破壊と電気伝導 (2) 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) 高分子蓮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 ポリエチレンのコロナ劣化の進行様相 (5) 昭和40年電気四学会連合大会 昭和40年4 月 ポリエチレンの酸化と絶縁破壊強度 (6) 昭和42年電気四学会連合大会 (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 酸化ポリエチレンの電気伝導と絶縁破壊 (9) 昭和43年10月 電気絶縁材料シンポジウム 固体の絶縁破壊に影響する表面堆積電荷効果 (10) 昭和 4.3 年電気関係学会関西支部連合大会 昭和43年11月 酸化ポリエチレンの過渡電流特性 (1)

昭和44年電気関係学会関西支部連合大会 昭和44年10月 片面酸化ポリエチレンの電気伝導特性 (d2)

> 昭和46年電気学会全国大会 昭和46年3月

昭和42年5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 (4) 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

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

Symposium on Elecrets, Charge Storage,

and Transport in Dielectrics. 昭和4

昭和 47 年 10 月