

Title	誘電体の電子伝導と絶縁破壊に関する研究
Author(s)	林, 光澤
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2279
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

誘電体の電子伝導と絶縁破壊 に関する研究

昭和 53 年 5 月

林 光 澤

誘電体の電子伝導と絶縁破壊に関する研究

内容梗概

本論文は著者が大阪大学大学院に在学中および大阪大学工学部電気工学教室に於いて、行なってきたポリエチレンテレフタレートを中心とした各種ポリマーの高電界電気伝導、 α -硫黄単結晶の高電界電気伝導、および液体アルゴン、液体窒素の絶縁破壊時間遅れなどに関する研究の成果をまとめたものであり、六章と謝辞から構成されている。以下各章毎に順を追って、その内容の梗概を述べる。

第一章 序 論

本章では、固体絶縁物の電気伝導、および低温液体の絶縁破壊機構の解明が電気工学に於いて、重要な意味を持つことを述べ、従来迄のポリエチレンなどのポリマーのキャリア移動度に関する研究成果、および液体絶縁物の電気伝導、破壊機構に関する研究成果を総括し、ポリエチレンテレフタレートを中心とした各種ポリマーの高電界電気伝導の研究成果および低温液体の絶縁破壊時間遅れについて研究した本論文の目的と意義を明らかにする。

第二章 ポリマーの高電界電気伝導

本章では、ポリエチレンテレフタレートの電子ビーム照射による Time of Flight 法を用いて、まづ電荷波形に“速い成分”と“遅い成分”の2種類あることを述べ、“速い成分”の電荷波形からキャリア移動度、寿命を求めている。ポリエチレンテレフタレートの電子および正孔の移動度は、室温で、それぞれ 2.7×10^{-5} および $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求められ Hecht 曲線から、それぞれの寿命を $35 \mu\text{sec}$ および $7 \mu\text{sec}$ と求めている。キャリア移動度の温度依存性から、伝導過程は、熱活性型トンネルホッピングによる伝導であるとし、電子、正孔の活性化エネルギーをほぼ 0.30 eV と求めている。

デトラップに關与する“遅い成分”は電界強度が 1.3 MV/cm以上になると、減少し、減少分は“速い成分”に移行していることを述べている。

ポリエチレンテレフタレート以外の各種ポリマーについても同様の方法を用いて、キャリア移動度が求められた。

各種ポリマーのキャリアの量子効率が求められ、量子効率は、ポリマーの分子構造との間に密接な關係にある。即ち、 π 電子を持つベンゼン核を含むポリエチレンテレフタレートなどのポリマーは、それらを含まないものより量子効率は、はるかに大きい。しかしベンゼン核のすぐ隣りに酸素原子を有するポリフェニレンオキサイドなどの量子効率は極めて小さいことを述べている。

ポリエチレンについては、キャリアの“早い成分”は温度にほとんど依存せず“遅い成分”は温度に強く依存することから、“速い成分”は結晶質部での“遅い成分”は非晶質部でのキャリアの移動に対応することを述べている。

第三章 α -硫黄の高電界電気伝導

本章では、 α -硫黄単結晶の電子ビーム照射による誘起電導に関する実験を行ない、電子および正孔の移動度をそれぞれ 4.0×10^{-4} および $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めている。Hecht 曲線から、電子および正孔の寿命をそれぞれ 2.1 msec および $15 \mu\text{sec}$ と求めている。

正孔の誘起電荷量の電界強度依存性に二つのステップがある。一つ目のステップは Schubweg 効果を示し、二つ目のステップに於いては、その閾電界が、低温になる程、高電界側にシフトしていく。この現象は、正孔の発生機構に Poole - Frenkel 効果を考慮に入れて説明できそうであるが、低温になる程、飽和誘起電荷量が、増大しているので矛盾が残る。

第四章 低温液体の絶縁破壊遅れ

本章では 100 ナノ秒の矩形波過電圧を液体アルゴン、液体窒素に印加し、絶縁破壊時間遅れから、それら液体の統計時間遅れ T_S および形成時間遅れ T_F を求めている。液体アルゴンに於いて、 T_F は電極間距離 d に比例し、また、電界強

度 E の逆数にほぼ比例して増加することから、電子なだれ破壊が起こっていると考えている。単一電子なだれを仮定して、 T_F から求めた液体アルゴン中の電子のドリフト速度 v_F および移動度 μ_F は E が 0.30 MV/cm のとき、それぞれ $6 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ および $2 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、 v_F 、 μ_F は電界とともに増大する。これは熱い電子とアルゴン原子との非弾性衝突を考慮して説明している。

針一平板電極系では、液体アルゴン、窒素とも正針の方が、負針よりも破壊電圧がほぼ 1 桁か、1 桁以上小さい。これは、針先端近傍での空間電荷効果を考慮して説明している。

平等電界で、破壊時間遅れが 50 nsec のとき、液体窒素の破壊電界 (6.4 MV/cm) は、液体アルゴンのそれ (0.35 MV/cm) に比べて、1 桁以上大きい。また液体窒素の T_F は d に比例しないなどのことから、液体窒素の破壊機構は、液体アルゴンのそれと異なっている。

第五章 工学的応用

超々高圧、直流高圧送電ケーブルの絶縁設計上、大きな問題として、空間電荷の影響がある。従来、ケーブル絶縁として使用されているポリエチレンに比べてポリエチレンテレフタレートは空間電荷の影響を極力抑えることができる。ポリエチレンテレフタレートの誘電率はポリエチレンのそれとあまり変わらない。またポリエチレンテレフタレートの絶縁耐力は、ポリエチレンのそれに比べて、かなり大きく、機械的引張り強さも、ポリエチレンテレフタレートの方が 1 桁程大きい。問題点は、ポリエチレンテレフタレートの軟化温度がポリエチレンのそれに比べて、 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ 高いので、生産過程で量産的に製造できるかどうかの点にあるが、ポリエチレンケーブルに代わってポリエチレンテレフタレートケーブルを用いれば、絶縁設計上、非常に有利になると思われる。

ポリエチレンテレフタレートのキャリア量子効率他のポリマーに比較して、桁違いに大きく、且つ、それは、ある電界強度以上では、電界によらず一定で、電子線の線量およびエネルギーに比例する。このことから、ポリエチレンテレフタレートを極めて安価な電子線線量計として利用することが可能であること

を述べている。

第六章 結 論

ポリマーおよび α -硫黄の電気伝導と低温液体の絶縁破壊時間遅れおよびポリエチレンテレフタートの各種応用など，第二章から第五章迄の研究結果を総括して，本論文の結論を述べている。

目 次

第一章 序 論	1
参考文献	5
第二章 ポリマーの高電界電気伝導	7
§ 2・1 緒 言	7
§ 2・2 固体絶縁物の電圧－電流特性	8
< 2・2・1 > Schottky 効果	8
< 2・2・2 > Poole - Frenkel 効果	10
< 2・2・3 > 電界放出	12
< 2・2・4 > 空間電荷制限電流 (space charge limited current (SCLC))	12
§ 2・3 非晶質体の電荷輸送	14
§ 2・4 高分子絶縁物のキャリア移動度	16
§ 2・5 キャリア移動度の測定法	19
§ 2・6 測定原理	25
§ 2・7 実験装置および方法	27
§ 2・8 実験結果	29
< 2・8・1 > キャリア移動度の測定	29
< 2・8・2 > 誘起電荷キャリアのドリフト方向	30
< 2・8・3 > 誘起電荷キャリアの飛程	31
< 2・8・4 > キャリア移動度の温度依存性	32
< 2・8・5 > 誘起電荷キャリアの“遅い成分”の見掛けの移動度および電界依存性	33
< 2・8・6 > 誘起電荷キャリアの温度依存性	34
< 2・8・7 > 各種ポリマーのキャリア移動度	35
< 2・8・8 > 各種ポリマーのキャリア生成の量子効率	37

§ 2・9	検 討	38
§ 2・10	結 言	44
	参考文献	46
第三章 α -硫黄の高電界電気伝導		48
§ 3・1	緒 言	48
§ 3・2	試 料	50
§ 3・3	実験装置および方法	51
§ 3・4	実験結果	52
	< 3・4・1 > キャリア移動度の温度依存性	52
	< 3・4・2 > 誘起電荷量の電界強度依存性	54
§ 3・5	検 討	55
§ 3・6	結 言	59
	参考文献	61
第四章 低温液体の絶縁破壊遅れ		62
§ 4・1	緒 言	62
§ 4・2	Laue プロット	66
§ 4・3	実験装置および方法	67
§ 4・4	実験結果および検討	69
	< 4・4・1 > 液体アルゴンの絶縁破壊遅れ	69
	< 4・4・2 > 液体窒素の絶縁破壊遅れ	74
§ 4・5	結 言	78
	参考文献	80
第五章 工学的応用		82
	参考文献	86

第六章 結 論	87
---------	----

謝 辞	92
-----	----

研究業績

発表論文

国際学会，研究会，シンポジウム

学会発表（一般講演）

第一章 序 論

近年高分子絶縁材料の目覚ましい進歩は、100万V級以上の送電ケーブルの実用化への可能性、機器の小型化、または極めて苛酷な条件での耐用年数の大幅な増大などに、大きく貢献している。しかしGe, Siを中心とした半導体材料の飛躍的な進歩に比較すれば、絶縁材料の進歩は遅々としたものであるが、今後の研究いかんによっては、まだ大きく飛躍する余地を残している。

このような半導体材料が目を見張るような発展、進歩を遂げたのは絶えず実用的応用から物性論的な基礎研究へのフィードバックの繰り返しが実を結んだ結果によることは明らかである。

高分子絶縁材料に目を向けた場合、ともすれば、それらの実用的応用研究が物性論的基礎研究に先行しがちで、基礎と応用の歯車がうまく噛み合っていないのが実情である。

今や半導体材料は超LSIにまで発展し、それらがコンピューター、衛星通信、そして、我々身近な家庭電化製品にまで侵透しようとする勢いであることを思えば、やはり高分子絶縁物に於いても、絶縁物中のキャリア発生、キャリア輸送機構および電気伝導からさらに絶縁破壊へと進展していく機構などの物性論的解明が非常に重要であることが理解される。しかし電気伝導の基礎過程の一つ例えばキャリア輸送機構をとって見ても、まだまだ本質的に明らかにされていない点が非常に多い。電流の素因子であるキャリア数と移動度のどちらかを独立に測定し、あるいは、絶縁破壊前駆での伝導電流の測定を行えば、伝導から破壊への機構の本質の一端を解明することができ、ひいては、絶縁破壊値そのものを自由にコントロールすることができるようになるであろう。

さて、半導体材料の著しい進歩に大きな役割を果しているのは、極めて純度

の良い単結晶が得られるようになり、結晶中のキャリアの振舞いを自由にコントロールすることができるようになったことが挙げられる。片や有機絶縁材料に於いては、単結晶のものが得にくく、単結晶が得られるものでも、高純度のものを得ることが非常に困難で、このことが有機絶縁材料の基礎的な物性を系統的に解析する上に、大きな障害になっていることは明白である。

有機絶縁材料の中で、単結晶が得られている例として、比較的分子量のもので、分子性結晶として知られるアントラセン、硫黄などがある。高分子量のものでは、ポリエチレン、ポリプロピレンなどがあるが、それら結晶の大きさが極めて小さく、取り扱いが容易でないということ、また高純度のものを得るといふ点で、やはり問題が残っていることから、ポリエチレン単結晶の電気伝導を測定している例は極めて少なく、これまで Roggen 氏⁽¹⁾ や Senecal 氏⁽²⁾ による 2 例しかない。今後は、この種の単結晶の電気伝導、特に伝導の素過程であるキャリア数とキャリア移動度のあらゆる条件での測定が待たれるところである。

これまで非晶体である高分子絶縁物の移動度の測定がいくつかなされているが、^{(3)~(17)} 測定者間で移動度の値が大きく異なっている。これは各測定者の測定条件の違いに起因しているものであるが、彼等の測定している電界強度は比較的低電界領域であり、高電界領域での測定例は少ない。電気伝導の絶縁破壊との関連性に於いてもやはり、破壊前駆でのキャリアの伝導過程を、困難ではあるが、詳細に調べる必要があろう。最近、ポリエチレン、マイカなどの高分子絶縁物にパルス幅の非常に短い（ナノ秒オーダー）高電圧パルスを印加して、破壊時間遅れから破壊前駆でのキャリア伝導機構を検討している例がある。⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾ 著者も同様の方法で第四章に述べるようにアルゴン、窒素などの低温液体について、実験を行なっている。⁽¹⁸⁾

絶縁油などの極めて実用的価値の大きい液体絶縁物の電気伝導および絶縁破

壊に関するデータは膨大な量であるにもかかわらず、いまだかつて理論的、統一的な議論がなされていない。その理由の一つに液体状態では、不純物の除去が極めて困難であることが挙げられる。液体絶縁物中のキャリア移動度を求めている例として、Chong & Inuishi 氏は⁽¹⁹⁾ n-ヘキサンのキャリア移動度をほぼ $10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めているが、Schmidt 氏ら⁽²⁰⁾は、n-ヘキサンを十分に脱ガスし、純度を上げていくと、そのキャリア移動度が $0.1 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ にもなり、Chong 氏らのそれより 2~3 桁も大きな値を得ている。このことから液体中の不純物の存在がキャリア伝導に大きく影響していることが理解される。そこで最近、極めて純度の良いそして比較的簡単に得られる液体として、アルゴン、クリプトン、クセノンなどの低温液体が電気伝導機構解明のための研究対象に取り上げられた。^{(21)~(33)} これら低温液体は固体で、極めて、単純な分子性結晶となり得るので、理論的解析が比較的容易であり、複雑な分子構造をもつ有機絶縁材料中での電気伝導、絶縁破壊機構を知る一つのモデル物質として極めて有効である。Lekner 氏ら⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ は液体アルゴン中の電子速度の電界依存性にホットエレクトロン効果があることを理論的に導き、Spear 氏ら⁽²⁸⁾ は実験的にそれを確かめている。吉野氏らは⁽³⁴⁾ 液体アルゴン中に不純物が存在すると、ホットエレクトロンと不純物との非弾性散乱のために、ホットエレクトロン特有のキャリアの飽和速度が再び増大するという実験結果を得ている。最近、このような低温液体の電気伝導に関する研究がとみに活発になってきている。しかしながら、これらは比較的低電界領域での結果を述べており、現時点では、破壊近傍での高電界の実験があまりなされていない。

本論文の第二章ではポリエチレンテレフタレートを中心とした各種ポリマーのキャリア移動度、寿命および量子効率について論じ、第三章に於いては、分子性結晶である α -硫黄のキャリア発生の温度依存性を測定し、 α -硫黄中のキャリア発生過程について論じた。第四章に於いては、単純な分子構造をもつ

液体アルゴン，液体窒素のナノ秒パルス電圧による絶縁破壊時間遅れ特性を調べ，破壊の観点からそれら液体中のキャリアの振舞いについて論じている。第五章では，本研究の成果をもとにして，ポリエチレンテレフタレートが直流高圧送電用ケーブルの空間電荷防止用の絶縁テープとしての応用に極めて有効であることを述べている。第六章では，第二章から第五章までの研究成果を総括し，本論文の結論としている。

参 考 文 献

- (1) A. van Roggen; *Phys. Rev. Lett.*, **9**, 368 (1962)
- (2) G. Senecal & J.S. Ham; *J. Appl. Phys.*, **42**, 2714 (1971)
- (3) A.V. Vannikov; *Sov. Phys.—Solid State*, **9**, 1068 (1967)
- (4) D.K. Davies; *Proc. Conf. Static Electrification (Inst. Phys. & Phys. Soc., London)* 29 (1967)
- (5) E.H. Martin & J. Hirsch; *Solid State Comm.*, **7**, 279, 783 (1969)
- (6) E.H. Martin & J. Hirsch; *J. Appl. Phys.*, **43**, 1001, 1008 (1972)
- (7) M. Ieda, R. Takeuchi & G. Sawa; *Japan. J. Appl. Phys.* **9**, 727 (1970)
- (8) D.K. Davies; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5**, 162 (1970)
- (9) 湯本, 高田, 堺, 鳥山; 絶縁材料研究会資料 IM-72-30 (1972)
- (10) K. Hayashi, K. Yoshino & Y. Inuishi; *Japan. J. Appl. Phys.*, **12**, 754 (1973)
- (11) K. Hayashi, K. Yoshino & Y. Inuishi; *Japan. J. Appl. Phys.*, **12**, 1089 (1973)
- (12) T. Tanaka & J.H. Calderwood; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **7**, 1295 (1974)
- (13) 田中, J.H. Calderwood; 電学誌, **93-A**, 473 (1973)
- (14) 有井, 木谷, 犬石; 電学誌, **93-A**, 313 (1973)
- (15) 林, 吉野, 伊藤, 犬石; 電学誌, **94-A**, 461 (1974)
- (16) 木谷, 有井; 電学誌, **94-A**, 251 (1974)
- (17) K. Hayashi, K. Yoshino & Y. Inuishi; *Japan. J. Appl. Phys.*, **14**, 39 (1975)
- (18) 林, 吉野, 久保, 犬石; 電学誌, **98-A**, 273 (1978)
- (19) P. Chong & Y. Inuishi; *Tech. Repts. Osaka Univ.*, **10**, 545 (1960)
- (20) R.M. Minday, L.D. Schmidt & H.T. Davis; *J. Chem. Phys.*, **50**, 1473 (1969)
- (21) D.W. Swan; *Nature*, **196**, 977 (1962)
- (22) B.L. Henson; *Phys. Rev.*, **135**, 1004 (1964)
- (23) D.W. Swan; *Proc. Phys. Soc.*, **83**, 659 (1964)
- (24) H. Schnyders, S.A. Rice & L. Meyer; *Phys. Rev.*, **150**, 127 (1966)
- (25) J. Lekner; *Phys. Rev.*, **158**, 130 (1967)
- (26) M.H. Cohen & J. Lekner; *Phys. Rev.*, **158**, 305 (1967)
- (27) B. Halpern, J. Lekner, S.A. Rice & R. Gomer; *Phys. Rev.*, **156**, 351 (1967)
- (28) L.S. Miller, S. Howe & W.E. Spear; *Phys. Rev.*, **166**, 871 (1968)
- (29) R.J. Loveland, P.G. Lecomber & W.E. Spear; *Phys. Rev.*, **B-6**, 3121 (1972)
- (30) W.F. Schmidt & G. Bakale; *Chem. Phys. Lett.*, **17**, 617 (1972)

- (31) G. Bakale & W.F. Schmidt ; Chem. Phys. Lett., **22**, 164 (1973)
- (32) W.F. Schmidt, G. Bakale & U. Sowada ; J. Chem. Phys., **61**, 5275 (1974)
- (33) P.G. LeComber, R.J. Loveland & W.E. Spear ; Phys. Rev., **B-11**, 3124 (1975)
- (34) K. Yoshino, U. Sowada, W.F. Schmidt ; Phys. Rev., **14-A**, 438 (1976)

第二章 ポリマーの高電界電気伝導

§ 2・1 緒 言

ポリエチレンなどの高分子絶縁材料の応用は、各種回転機、変圧器から、通信用ケーブル、超高圧ケーブル用絶縁物に至るまで、非常に多岐にわたっており、最近の絶縁材料の目覚ましい進歩によって、機器の小型化、高信頼度化、超々高圧送電への可能性などが実現されようとしているが、物性論的に絶縁材料を見た場合、それらの基礎的な電気伝導、絶縁破壊機構については、不明な点が多岐にわたる。これは、絶縁材料の応用から、基礎的研究へのフィードバックに対する怠慢に原因があるのでは無くて、絶縁材料の諸特性を系統的に一本の線に引くには、あまりにも複雑すぎるからである。いまのところ絶縁材料の開発や応用を考える場合に経験的に与えられた材料と、その材料の巨視的な性質を調べるのみであり、それによって、絶縁設計を行なわなければならない。その巨視的な性質といえども、それが本質的なものか、二次的なものかが不明である場合が多い。このような情勢を考えると、絶縁材料の真の特性を探るのは、雲をつかむに等しい難事業に思える。この突破口としては極端条件をつくり出すことであろう。一つは pure な完全結晶を試作して、その特性を調べる方向と、もう一つは、破壊直前の高電界領域の電気伝導を破壊との関連性に於いて、詳細に調べるということであろう。いずれも現段階では難問のためあまりとり挙げられていない。

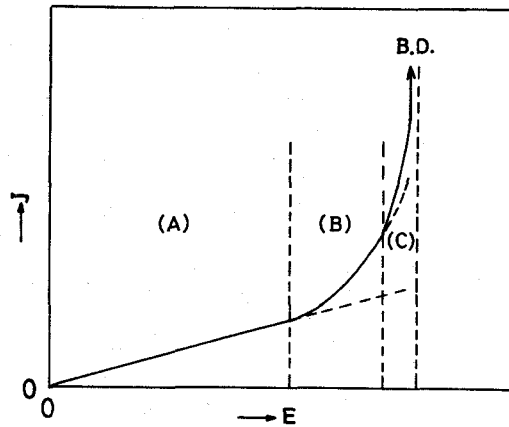
本章に於いて、筆者は、特に高電界領域に於いて、電気伝導の素過程であるキャリア移動度の測定を中心に行ない、絶縁材料中の電気伝導の機構の解明について言及している。

§ 2・2 固体絶縁物の電圧-電流特性

電流を運ぶキャリア（荷電担体）は一般に電極から注入される電子と、誘電体中で生ずるイオンあるいは伝導電子、正孔である。キャリアがイオンである場合をイオン伝導、電子、正孔である場合を電子伝導という。絶縁物に於いて、どちらが伝導の主体であるかを明確に区別するのは困難な場合が多いが低電界電気伝導の領域では、イオン伝導が主であり、高電界領域になるにつれて、電子伝導が主になるものと思われる。

キャリアの密度と移動度が電界に対して一定であれば、電流密度 J は電界 E に比例する。（第 2.1 図(A)領域）電極から電子が注入される機構は、熱電子放出（高電界では Schottky 効果⁽¹⁾）と、電界放出（Fowler & Nordheim⁽²⁾）がある。絶縁体中から電子が励起される機構としては、Poole-Frenkel 効果がある⁽³⁾。式

の形は違うが、いずれも電界の平方根に対して、電流密度は指数関数的に増大する。（第 2.1 図(B)領域がこれにあたる。）第 2.1 図(C)領域では破壊前駆電流が加わって、電流が急激に増大し、短時間のうちに破壊に至る。

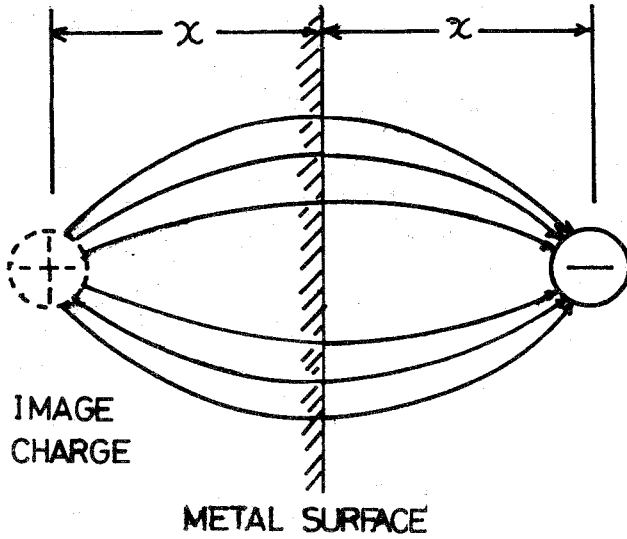


第 2.1 図 固体絶縁物に於ける電流-電圧特性

(A): 低電界電気伝導（オーム則領域）
(B), (C): 高電界電気伝導（指数関数領域、破壊前駆領域）

< 2・2・1 > Schottky 効果

金属に電子を近づけると、金属は分極を起し、電子に引力を及ぼす。原子間距離に比べて、大きい距離 x では金属の表面は均一と考えることができ、引力は第 2.2 図に示されるように電子と正の image charge との間に生ずる。



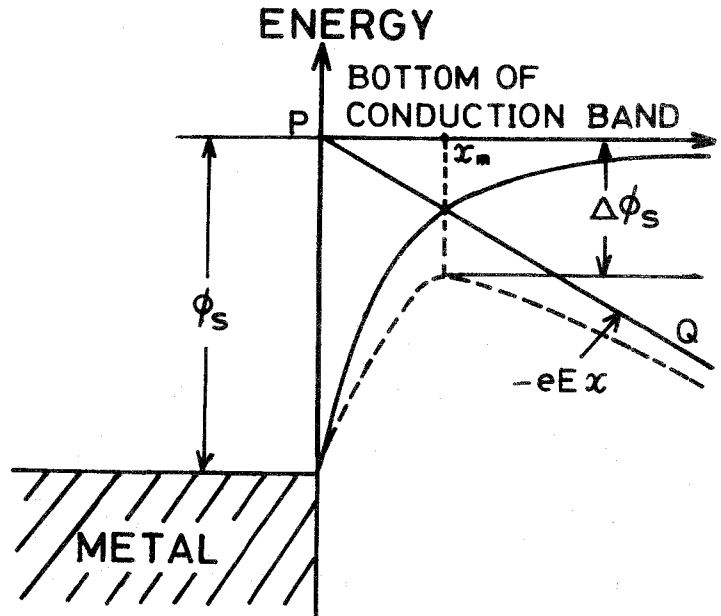
いわゆる鏡像力 (image force) は $\frac{e^2}{4\pi\epsilon \cdot (2\chi)^2}$ で与えられる。これは電子にポテンシャルエネルギー

$$V_{\text{image}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon \cdot 4\chi} \quad (2 \cdot 2 \cdot 1)$$

を与える。ここで、 e および ϵ はそれぞれ電荷素量および誘電率である。

第 2.2 図 電極近傍の電子に働く鏡像力

電極間に、均一な電場が存在すると、電子に対する外電場によるポテンシャルは第 2.3 図の PQ の直線で示される。このポテンシャルと鏡像ポテンシャルを合成すると、破線で示した曲線が得られるから、電子は外電場がない場合よりも容易に逃げ出すことができる。破線に対応する全ポテンシャルエネルギー $V_s(x)$ は次のように表わされる。



第 2.3 図 表面ポテンシャル障壁と Schottky 効果

実線：電界のないときの障壁

破線：電界のあるときの障壁

$$V_S(x) = -\frac{e^2}{16\pi\epsilon x} - eEx \quad (2.2.2)$$

ここで E は電界強度である。第 2 項は外電場に対応している。

この曲線は $x = x_m$ で最大値をとり、 $x_m = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{e}{\pi\epsilon E}}$ となる。この値を、(2.2.2)式に代入すると、仕事関数の変化が求まり、次のように表わされる。

$$\Delta\phi_S = -V_S(x_m) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} \sqrt{E} = \beta_S \sqrt{E} \quad (2.2.3)$$

従って、Richardson Dushman の式

$$I = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_S}{kT}\right) \quad (2.2.4)$$

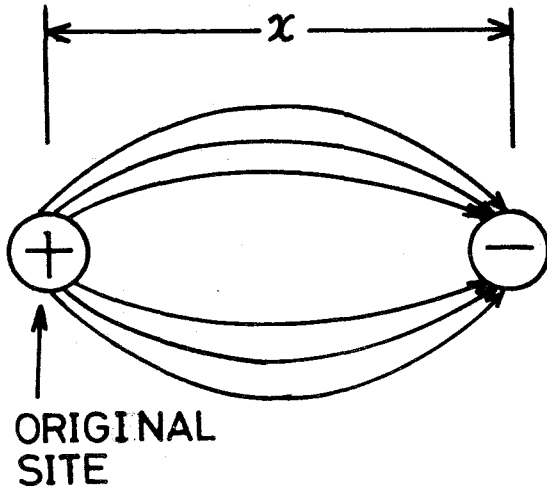
は次のように、ポテンシャル障壁が低減された形で表わされる。

$$\begin{aligned} I_S &= AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_S - \Delta\phi_S}{kT}\right) \\ &= AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_S - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} \sqrt{E}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

ここで A は定数で $A = 2em^*k^2 / (2\pi)^2 h^3 = 120 \text{ amp.} / (\text{cm} \cdot \text{deg})^2$ である。 m^* 、 k および h はそれぞれ電子の有効質量、ボルツマン定数およびプランク定数である。

< 2.2.2 > Poole - Frenkel 効果

Poole - Frenkel 効果はドナー、アクセプターとかトラップに於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ある。この効果が有効にあらわれるためには、正の空準位に電子が捕獲され、結果的にはそれらは中性になっていなければならない。中性であるトラップに電子（正孔）が捕獲された状態ではクーロンポテンシャルを生じないので、この効果は現われないのは当然である。第 2.4 図に示されるように正の空準



第 2.4 図 絶縁体中の電子と正イオンの間のクーロン引力

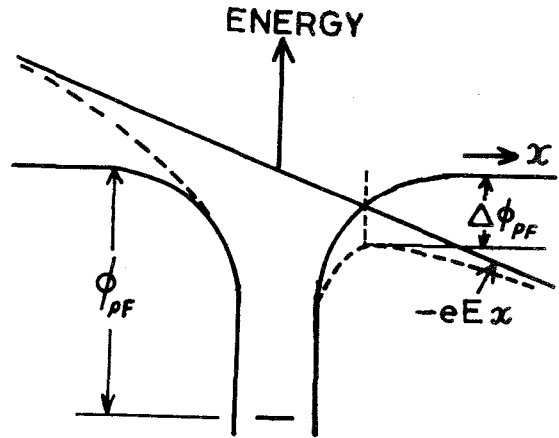
このポテンシャル障壁の低減効果によって、電子はポテンシャルの山を越えて移動しやすくなり、流れる電流は次のように表わされる。

$$I_{PF} = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{PF} - \Delta\phi_{PF}}{kT}\right)$$

$$= AT^2 \exp\left(-\frac{\phi_{PF} - \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} \sqrt{E}}{kT}\right) \quad (2.2.7)$$

位と電子の間の空間的な距離を x とすると、クーロンポテンシャルは $-\frac{e^2}{4\pi\epsilon x}$ で表わされる。この電子に、外電場がかかると、第 2.5 図に示されるように、電子に対する仕事関数の変化は次のように表わされる。

$$\Delta\phi_{PF} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\epsilon}} \sqrt{E} = \beta_{PF} \sqrt{E} \quad (2.2.6)$$



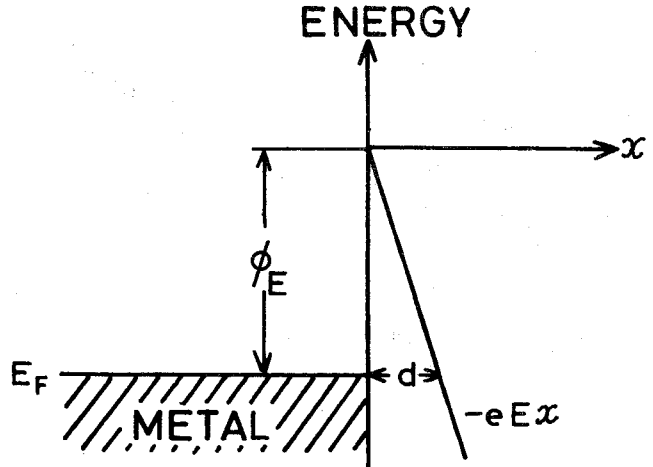
第 2.5 図 絶縁体中の電子に対するポテンシャル障壁と Poole-Frenkel 効果
実線：電界のないときの障壁
破線：電界のあるときの障壁

(2.2.3) 式と (2.2.6) 式より、 $\beta_{PF} = 2\beta_S$ になるが、実験的には、絶縁物中のトラップやドナーの存在によって、 $\log I$ 対 \sqrt{E} の傾きは変化するので Schottky 型 Poole-Frenkel 型を区分するのは困難な場合が多い。

< 2.2.3 > 電界放出

外電場が 10^7 V/cm 程度の高電界になると、冷陰極放出、即ち電界放出が始まる。第 2.6 図に於いて、

距離 d が 10 \AA もしくはそれ以下の程度ならば、Fermi 準位の付近にある電子は、ポテンシャル障壁を通り抜ける (Tunneling) ことができる。Fowler と Nordheim によれば、⁽²⁾ 三角形のポテンシャル障壁の場合、電場の強さ E の



第 2.6 図 高電界に於ける電子のトンネリング放出

関数としての放出電流は次のような形に書ける。

$$I = BE^2 \exp(-\beta/E) \quad (2.2.8)$$

ここで、 B と β は仕事関数を含む定数である。

< 2.2.4 > 空間電荷制限電流 (space charge limited current (SCLC))

Rose 氏は荷電担体 (キャリア) の定常状態擬フェルミ準位 ζ に対する相対的位置によって、トラップを分類し、トラップレベルが、 ζ の上に位置し、トラップレベル、 ζ 間のエネルギー差が kT 以上であれば、浅いトラップ、トラップレベルが ζ の下に位置し、それらのエネルギー差が kT 以上であれば、深いトラップとした⁽⁴⁾。浅いトラップがある場合の電流密度 J は

$$J = J_0 \theta \quad (2.2.9)$$

ここで、 J_0 はトラップのない場合の空間電荷制限電流 (space charge limited current, 略して SCLC) で、 θ はトラップ密度によって変化する係数である。

J_0 は Mott and Gurney 氏ら⁽⁵⁾によって、次のように求められた。熱平衡で自由電荷、欠陥および拡散が無く、陰極で $E = 0$ という境界条件で、ポアソンの方程式 $\Delta J = 0$ を解くと、

$$J_0 = \frac{9 \epsilon \mu V^2}{8 d^3} \quad (2.2.10)$$

になる。ここで、 ϵ 、 V および d はそれぞれ、誘電率、印加電圧および試料厚さである。

トラップが場所的に均一の場合は θ は次のように表わされる。

$$\theta = \frac{n}{n_t} = \frac{N_c}{N_t} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{kT}\right) \quad (2.2.11)$$

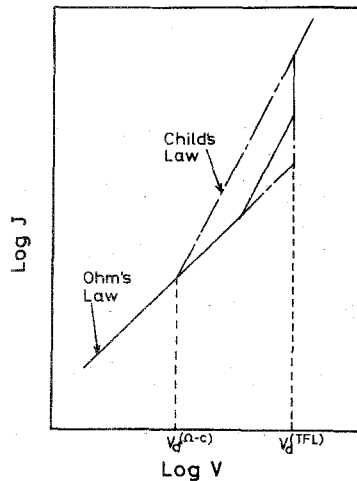
ここで、 n 、 n_t 、 N_c 、 N_t 、 E_c および E_t はそれぞれ、伝導電子密度、トラップに捕獲されている電子密度、伝導帯の有効状態密度、トラップの有効状態密度、伝導帯の下端エネルギーおよびトラップ準位のエネルギーである。

電極から注入された電子によって、トラップが埋められると、 $\theta = 1$ となり、電圧がそれを満足する $V_d^{(TFL)}$

以上になると、電流の電圧依存性は Child 則に従う。実際には、第

2.7 図に示されるような Lampert の三角形の中に $V - I$ 特性が存在する⁽⁶⁾。この三角形（第 2.7 図の一点鎖線）の各辺は、Ohm 則 ($J \propto V$)、

Child 則 ($J \propto V^2$) と、トラップ・フリーでの電流急増領域 (trap-filled-limit (TFL)) の辺で表わされる。トラップの深さが浅くなる



第 2.7 図 浅いトラップのある場合の電流-電圧特性 (実線)

$V_d^{(\Omega-C)}$: トラップのある場合とない場合の電流-電圧特性の交点に対する電圧

$V_d^{(TFL)}$: トラップがすべて電子によって占有されるとき電圧

か、あるいは温度が上昇すると、三角形の中の2乗則（第2.7図の三角形の中の実線）は、低電圧側に Child 則の直線まで移動する。Ohm 則と Child 則の直線の交点に対する電圧 $V_d^{(\Omega-C)}$ およびトラップがすべて埋まる電圧 $V_d^{(TFL)}$ は、

$$V_d^{(\Omega-C)} = \frac{ed^2}{2\epsilon} n \quad (2.2.12)$$

$$V_d^{(TFL)} = \frac{ed^2}{2\epsilon} N_t \quad (2.2.13)$$

で与えられる。 $V_d^{(TFL)}$ からトラップ濃度、 $V_d^{(\Omega-C)}$ からは伝導電子の数が求まる。 n は直流の電気伝導では求めることができないが、パルス技術をつかうと、trap-free の状態の電流を観測することができるので n が求められる。

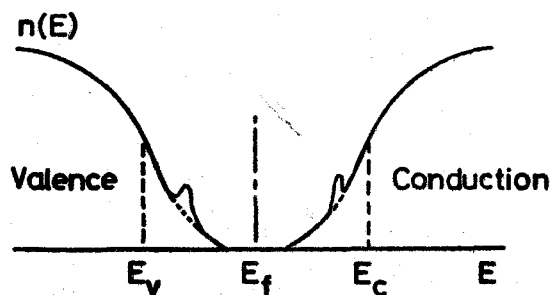
§ 2・3 非晶質体の電荷輸送

非晶質半導体では、結合網の切断、空孔、鎖端などの無定形部分が長距離無秩序を形成し、禁止帯中に、第2.8図に示されるようなバンドの“尾”が存在するようになる。しかし、そのような非晶質体でも原子間距離範囲での短距離秩序は保たれているのでバンドの“尾”の中に比較的拡がりの大きいピークを持つ局在準位が存在する。⁽⁷⁾

このような非晶質半導体には、次のような伝導機構が考えられる。⁽⁸⁾ 第2.9図に非晶質体のエネルギーバンド図を示す。（電子のみを考える）

(a) 自由電子移動 ($\lambda \gg a$)

この場合は Ge, Si などの



第2.8図 非晶質半導体に対するバンドモデル

半導体単結晶の伝導機構と同じに扱える。すなわち、キャリア移動度 μ_1 は

$$\mu_1 = \frac{e\tau}{m^*} = \frac{e}{m^*} \frac{\lambda}{v} = 1.51 \times 10^8 \sqrt{\frac{m_0}{m^*}} \sqrt{\frac{300}{T}} \quad (2.3.1)$$

で表わされる。ここで、 e 、 m^* 、 τ 、 λ 、 v 、 m_0 および T はそれぞれ、電荷素量、電子の有効質量、電子の緩和時間、平均自由行程、速度、電子の静止質量および絶対温度である。

平均自由行程は、電子のフォノンおよび不純物との散乱によって、決まる。高温では、格子散乱が支配的であるが、低温では不純物散乱が有効になってくる。正孔に対しても同じように議論できる。

(b) 原子間のキャリア拡散 ($\lambda \leq a$)

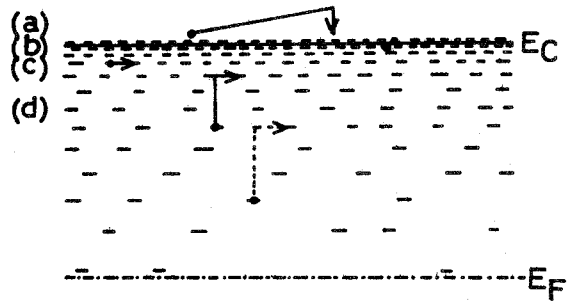
非晶質半導体で伝導帯の端の近くでは、状態は局在化されているので、電子は原子から隣の原子へ拡散により移動していく。簡単なEinstein's relationを仮定すると、移動度 μ_2 は次のように記述される。

$$\mu_2 = \frac{eD}{kT} = (e/kT) a^2 \nu \quad (2.3.2)$$

ここで、 D 、 k 、 a および ν は、それぞれ、拡散定数、ボルツマン定数、原子間距離および電子の振動数である。

$\nu = 10^{15} \text{ sec}^{-1}$ 、 $a \leq 3 \text{ \AA}$ とすると、キャリア浸透移動度は、 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ より小さくなる。しかし、この移動度は、周波数と原子間の平均距離のわづかの変化で、 $10^{-2} \sim 1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の範囲にわたって変化する。

(c) 熱活性を含まないキャリアホッピング



第2.9図 エネルギーレベル分布と可能性のあるキャリア輸送機構。

構造欠陥による局在状態間のエネルギー差が kT 以内で、それらレベルがホッピングを起こすほどに充分密であれば、キャリア移動はこのレベルを通して起こる。ホッピング確率と Einstein's relation から評価される移動度 μ_3 は次のように表わされる。

$$\mu_3 = (e/kT) R^2 \nu_{ph} \exp(-2\alpha R) \quad (2.3.3)$$

ここで、 ν_{ph} 、 R および α^{-1} はそれぞれフォノン周波数、状態間距離およびホッピング長をあらわす。

トラップ密度がエネルギーの減少とともに、指数関数的に減少するとして、伝導帯の下、0.5 eV のレベルでのレベル間のキャリア移動度は (2.3.3) 式から、ほぼ $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になる。但し、 $\nu_{ph} \simeq 10^{15} \text{sec}^{-1}$ 、 $\alpha^{-1} \simeq 10 \text{ \AA}$ とした。

(d) 熱活性を含むキャリアホッピング

フェルミレベル近傍のトラップにいる電子は、レベル間の距離が大きいため、電子がレベル間をホップする確率は極端に小さくなる。従って、電子は、熱エネルギーによって一担上のレベルに熱励起され、それらの励起レベル間をホッピングすることが考えられる。即ち、電子移動は熱活性形ホッピングに従う。熱活性形ホッピング移動度 μ_4 は次のように与えられる。

$$\mu_4 = (e/kT) R^2 \nu_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{kT}\right) = \mu_3(E) \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.3.4)$$

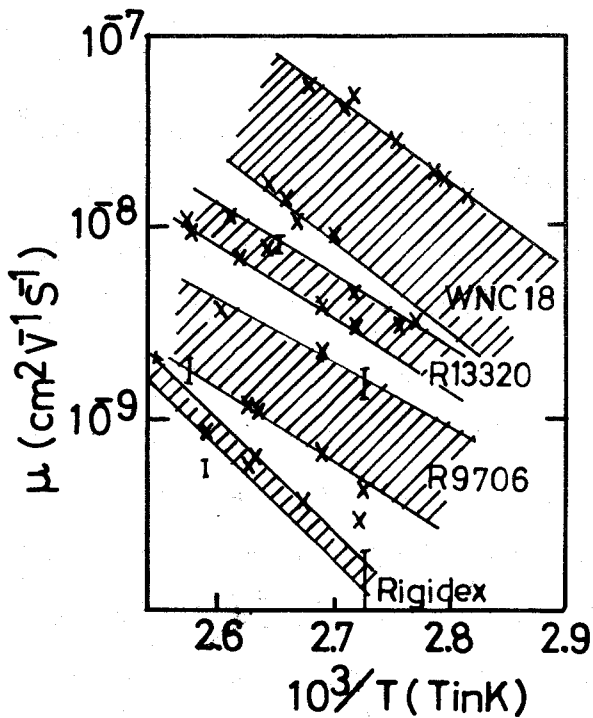
ここで、 ΔE は、トンネリングが可能な励起状態と、熱エネルギーによって、電子が励起される前の状態間のエネルギー差である。

§ 2・4 高分子絶縁物のキャリア移動度

高分子絶縁物中のキャリア移動度の測定結果は比較的少なく、しかも、各

測定者間でその値が大きく異なっている。

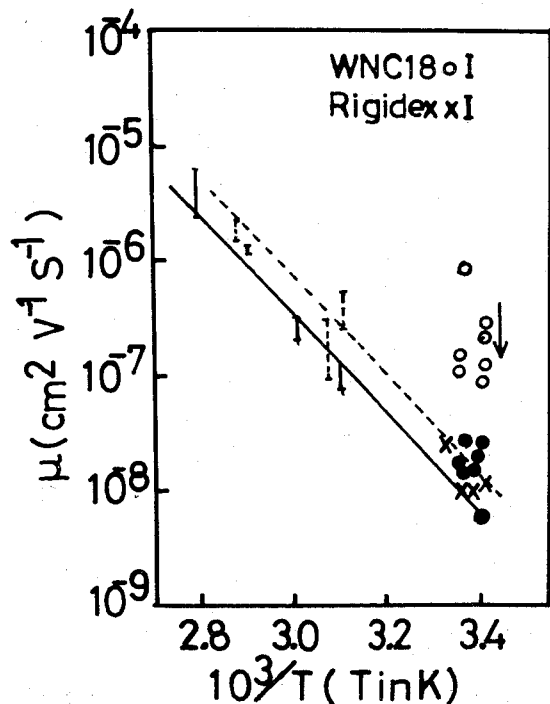
最初に、高分子絶縁物のキャリア移動度の値を推定したのは、Fowler氏⁽⁹⁾である。Fowler氏は1956年にX線照射による radiation induced current (RIC) 測定からポリエチレンの移動度を $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と推定した。1965年 Frankevich氏ら⁽¹⁰⁾ は、n-terphenyl に電子線を照射することによって、発生されるキャリアが電極間を走行するとして、電子および正孔の移動度をそれぞれ 10^{-5} および $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めている。1964年に McCurry氏ら⁽¹¹⁾ は、表面電荷減衰法を用いて、各種高分子に対して $10^{-9} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の値を報告している。1967年 Davies氏は⁽¹²⁾真空中で接触電位差で、ポリエチレンの表面に電荷を堆積させ、その電荷のバルクへの注入による減衰量から移動度を決定し、室温で $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を得ている。同年 Vannikov氏は⁽¹³⁾電子線パルスを用いて、電極間走行時間より、ポリビニールアセテートの正孔の移動度を $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めている。電子は動かないとした。1969年 Martin氏ら⁽¹⁴⁾ はパルス幅数 μsec の電子ビームを用いて、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートの移動度を求めている。彼等の求めた移動度は、ポリスチレンで $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ポリエチレンテレフタレートで、 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である。ポリスチレンおよびポリエチレンテレフタレートの mobile carrier はそれぞれ正孔および電子であるとした。1970年 Ieda氏ら⁽¹⁵⁾ は、コロナ放電でポリエチレンフィルム上に、電荷を堆積させ、その表面電荷の時間的減衰から、移動度として、 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ のオーダーを推定した。1970年 Davies氏ら^{(16),(26)} は再び電荷減衰法によって、ポリエチレンの移動度を求め、その値がポリエチレン試料間で、 $10^{-7} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と大きな差があることを見つけ、よう素を含浸させると移動度が大きくなることを確かめた。第2.10図、第2.11図にそれらを示す。1972年 Merkulov氏ら⁽¹⁷⁾ は電子線パルスを用いて、ポリフェニルアセチレンの移動度を $2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (浅いトラッ



第 2.10 図 ポリエチレンに於けるキャリア移動度の温度依存性 (Davies 氏による)

$\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めている。1973 年, 有井氏ら⁽²¹⁾はナノ秒パルスを用いた破壊時間遅れ特性から, マスコバイトの移動度を $0.24 \sim 0.67 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ フロゴバイトで $0.31 \sim 3.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ポリカーボネイトで $0.035 \sim 0.6 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ポリエチレンテレフタレートで, $0.025 \sim 0.21 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めている。第 1 表に上述の各研究者による移動度の測定値を示す。

プの多いとき) $0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (トラップの少ないとき) と求めている。1974 年, 高田氏ら⁽¹⁸⁾はポリエチレンフィルムの表面電位減衰から移動度を求めているが, 帯電時間によって移動度は大きく変化し, $10^{-5} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の値を得ている。中性気体の拡散係数 D を使って, 移動度を計算して, $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ を得ている。1973 年, 田中氏ら⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾は電荷蓄積法を用いてポリエチレンの移動度を室温で 2.6×10^{-4}



第 2.11 図 ポリエチレンにヨウ素をドーブしたキャリア移動度の温度依存性 (Davies 氏による)

第1表 各測定者による高分子の移動度の測定

年代	測定者	測定法	移動度($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	高分子
1956	Fowler 氏ら ⁽⁹⁾	X線誘起伝導	10^{-3}	ポリエチレン
1964	McCurry 氏 ⁽¹¹⁾	表面電荷減衰法	$10^{-2} \sim 10^{-14}$	ポリスチレンなど
1965	Frankevich 氏 ⁽¹⁰⁾	電子線誘起伝導	10^{-5} (電子)	n-ターフェニール
			10^{-4} (正孔)	
1967	Davies 氏 ⁽¹²⁾	表面電荷減衰法	4×10^{-8}	ポリエチレン
1967	Vannikov 氏 ⁽¹³⁾	電子線誘起伝導	10^{-3} (正孔)	ポリビニールアセテート
1969	Martin 氏ら ⁽¹⁴⁾	電子線誘起伝導	10^{-5} (電子)	ポリエチレンテレフタレート
			5×10^{-6} (正孔)	ポリスチレン
1970	Ieda 氏ら ⁽¹⁵⁾	表面電荷減衰法	10^{-11}	ポリエチレン
1970	Davies 氏 ^{(16),(26)}	表面電荷減衰法	$10^{-7} \sim 10^{-10}$	ポリエチレン
1972	Merkulov 氏 ⁽¹⁷⁾	電子線誘起伝導	2×10^{-4}	ポリフェニールアセチレン
1973	田中氏ら ^{(19),(20)}	パルス電圧法	2.6×10^{-4}	ポリエチレン
1973	有井氏ら ⁽²¹⁾	破壊時間遅れ法	0.035 ~ 0.6	ポリカーボネイト
1974	湯本氏ら ⁽¹⁸⁾	表面電荷減衰法	$10^{-5} \sim 10^{-12}$	ポリエチレン

§ 2・5 キャリア移動度の測定法

一般に高分子絶縁物中の自由キャリア濃度は、室温では極めて小さいので外部から強制的に、紫外光、電子線、X線、 γ 線などを照射して、バルク中に自由キャリアを発生させる方法、電極からの高電界注入、絶縁物表面のコロナ帯電電荷のバルクへの注入などによって、キャリア移動の時間変化から移動度を算出する方法がとられる。以下、現在まで行なわれてきている移動度の測定方法および算出法について、簡単に述べる。

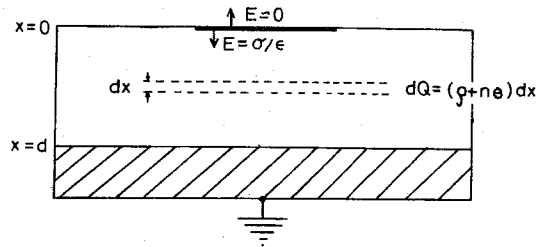
(i) Time of Flight 法

紫外光、電子線、X線、 γ 線照射などによって試料の電極近傍、あるいは

は試料中に一様にキャリアを生成させ、電場によりそのキャリアを移動させる。寿命が充分長ければキャリアが反対側電極に到達したとき、電荷量は飽和するから走行時間を知ることができ、ドリフト移動度を求めることができる。^{(22)~(25)} 筆者は電子線パルスを用いてこの方法によって高分子絶縁物の移動度を決定している。⁽²⁵⁾ 測定原理の詳細は次節で述べる。

(ii) 表面電荷減衰法⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾⁽²⁶⁾

一般に何らかの方法で、絶縁体上に推積した電荷は時間の経過とともに消滅していくが、その消滅経路はほぼ「大気中」「表面」「絶縁体中」



第 2.12 図 表面電荷減衰の減衰過程の説明

の 3 種に大別できる。通常これら諸要素が重ね合わさっていると考えられるが、その寄与の程度は実験条件などにより大きく変化する。第 2.12 図に示されるように、いま、接触電位差、あるいはコロナ放電により、絶縁体表面に単位体積あたり σ の電荷が帯電されたとしよう。絶縁体表面の電荷の大気中への漏れ、あるいは表面に沿っての減衰が絶縁体中を通して、電荷が減少していく過程に比べて、極めて小さいとする。電荷が絶縁物中を流れることによって、伝導に寄与する成分として、絶縁体表面からの注入電荷によるものともう一つは絶縁体中に熱的に発生される電荷によるものがある。単位面積あたりの注入電荷量を ρ 、絶縁体中に熱的に発生する電荷量を ne (n, e はそれぞれキャリア密度、電荷素量) とすると、電荷密度 ($\rho + ne$) が距離 dx を移動するとき、外部回路に誘起される単位面積あたりの電流 dj は

$$dj = (\rho + ne) dx \mu \frac{E}{d} \quad (2.5.1)$$

となる。ここで、 μ 、 E および d はそれぞれ、キャリア移動度、局部電界

および試料の厚さである。

ポアソンの式は、

$$\frac{\rho}{\epsilon} = \frac{dE}{dx} \quad E = - \frac{dV}{dx} \quad (2.5.2)$$

で表わされる。ここで V は表面電位である。但し熱的に発生される電子，正孔の数はほぼ同数できるとして，ポアソン電界は生じないとした。(2.

5.1) 式に，(2.5.2) 式を代入すると，

$$- \frac{d}{\mu} dj = nedV + \epsilon E dE \quad (2.5.3)$$

になる。注入電荷のほとんどが絶縁体の表面か，あるいは表面の近くでとどまっていると仮定すると，次の境界条件を得る。

$$\left. \begin{array}{l} E_{x>0} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad , \quad V_{x=d} = 0 \\ E_{x=0} = 0 \quad , \quad V_{x=0} = \frac{\rho d}{\epsilon} \end{array} \right\} \quad (2.5.4)$$

(2.5.4) 式の境界条件を使って，(2.5.3) 式を積分すると，

$$- \frac{d}{\mu} j = - \frac{d}{\mu} \frac{d\rho}{dt} = \frac{\rho}{2\epsilon} (\rho - 2ned) \quad (2.5.5)$$

で表わされる。ここで ρ ， ϵ はそれぞれ単位面積あたりの注入電荷量，誘電率である。 $t=0$ のとき， $\rho = \rho_0$ として，(2.5.5) 式を時間で積分すると，

$$\frac{1}{\rho} = \left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{2ned} \right) \exp \frac{ne\mu t}{\epsilon} - \frac{1}{2ned} \quad (2.5.6)$$

で表わされる。電流が表面からの注入キャリアでほとんど決まるときには(2.5.6) 式は，

$$\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0} = \frac{\mu t}{2\epsilon d} \quad (2.5.7)$$

になる。注入キャリアよりも絶縁体中で、熱的に励起されるキャリアの方が電流として寄与するとき、(2.5.6)式は、

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \exp\left(-\frac{ne\mu t}{\epsilon}\right) \quad (2.5.8)$$

で表わされる。(2.5.7)式か、(2.5.8)式のどちらが成立するかは、実験的に確かめて、 ρ と t の関係から移動度を求めることができる。McCurry氏ら⁽¹¹⁾および Davies氏⁽¹⁶⁾⁽²⁶⁾は(2.5.7)式を使ってキャリア移動度 μ を求め、 $10^{-7} \sim 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の値を出している。

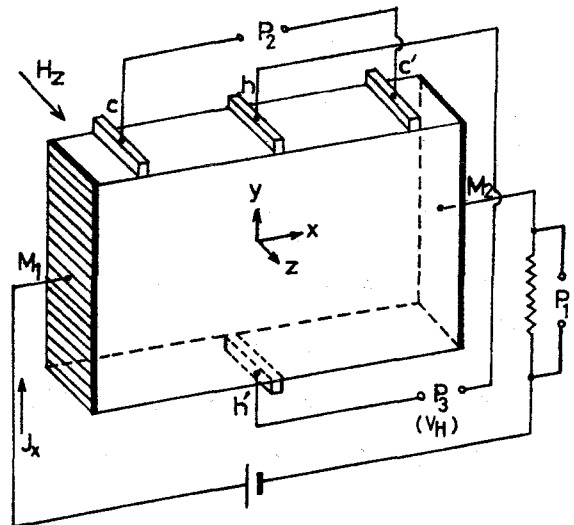
(iii) 光 Hall 効果法

光 Hall 効果を用いて、高分子絶縁物の移動度を求めている実験例は無いが、分子性結晶のアントラセンに於いて、Korn氏ら⁽²⁷⁾がこの方法を用いて、移動度を求めている。

試料に光を照射しながら、電界方向に直角に磁場 H_z をかけると、その両方の直角方向に、Hall 電位 V_H が発生する。(第 2.13 図)

Hall 効果の強さ、すなわち、Hall 係数 R_H は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} R_H &= \frac{V_H}{J_x \cdot H_y} = \frac{1}{ne} \\ \mu &= \sigma R_H \end{aligned} \right\} \quad (2.5.9)$$



第 2.13 図 Hall 効果の測定
cc' : 電場測定プローブ, hh' : Hall 測定プローブ, P₁, P₂ および P₃ はそれぞれ電流, 電場および Hall 電圧測定用ポテンシオメーター。

ここで、 j_x 、 σ はそれぞれ、 x 方向の電流密度、電気伝導度である。

(2.5.9) 式から移動度とキャリア濃度を同時に求めることができる。Hall 移動度 μ_H は、ドリフト移動度 μ_d とは異なる。 (μ_H/μ_d) 比はキャリアの散乱機構の差異で決まる。例えば、等方性で、等極性の半導体の格子振動による散乱の場合には、その比は理論的に $(3\pi/8)$ である。またこの比はトラップにも依存する。

(IV) 電圧パルス法

電極近傍に carrier reservoir が存在すれば、光、放射線、電子線などの励起によらないで、立ち上がり時間の短い電圧を用いて、そのキャリアを走行させることができる。走行時間がわかれば、次の式を用いて、キャリア移動度 μ を求めることができる。

$$\mu = \frac{d^2}{T \cdot V} \quad (2.5.10)$$

ここで、 T および V はそれぞれ電極間走行時間および印加電圧である。

電流が空間電荷に制限される (space charge limited current (SCLC)) ような大きな carrier reservoir ができれば、Many 氏ら⁽²⁸⁾ の解析によって、キャリア移動度は、

$$\mu = 0.786 \frac{d^2}{T_{max} V} \quad (2.5.11)$$

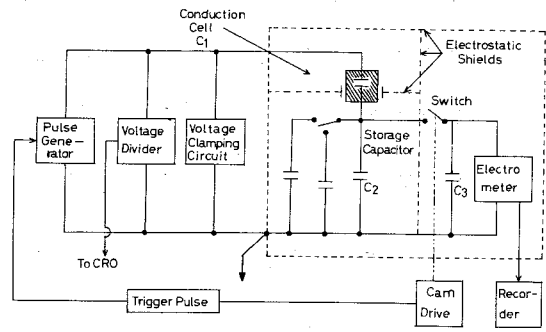
で与えられる。ここで、 T_{max} は電流波形に極大が現われる時間である。

電圧極性反転法もその一種で、電圧を印加して、一方の電極、または、両方の電極にキャリアを集め、電圧を反転することによって、電流ピークが出現する現象を利用したもので、これまでキャリア移動度が非常に小さい物質に用いられた。⁽²⁹⁾ 一方の電極に寄せられたキャリアは、注入電荷と同様の振舞いをし、極性反転によって電荷が反対側電極に到達したとき、電流のピークが観測されるので、電流のピーク時間は電極間走行時間に対応

し、(2.5.10)式から、キャリア移動度を求めることができる。空間電荷制限電流(SCLC)が流れる場合には(2.5.11)式から移動度が求められる。

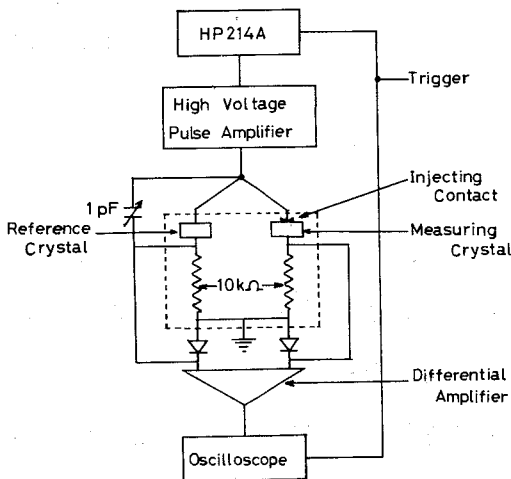
矢作氏ら⁽³⁰⁾は電圧パルス法で直接シンクロスコープで測定して、ポリエチレンの移動度を -5°C で $10^{-3}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めている。この方法で注意しなければならないのは、立ち上がり時間の速い電圧を印加するため、capacitive currentが非常に

大きくなることで、その電流を除去しなければならない。それには次の二つの方法がある。第2.14図にSharbaugh氏ら⁽³¹⁾がn-ヘキサンの電流測定に用いた電荷蓄積法がある。パルスの始まりと終りでcapacitive



第2.14図 パルス伝導の測定回路

currentが相殺されて、漏洩電流のみを測定することができる。田中氏ら⁽²⁰⁾

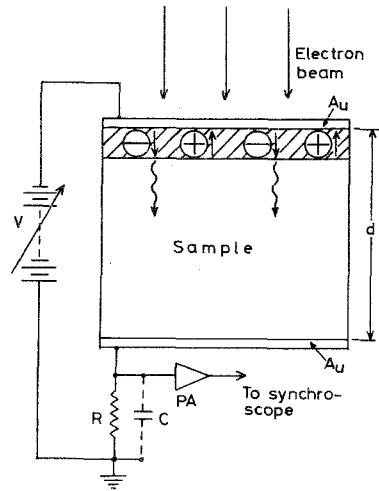


第2.15図 パルス伝導の測定回路

はポリエチレンの移動度の測定にこの方法を用いている。他の一つの方法は、第2.15図に示されるようなブリッジ回路を組んで、capacitive currentを平衡させる方法で、Williams氏ら⁽³²⁾がアントラセンのSCLC測定のために用いた。高分子絶縁物では測定例が無い。

§ 2・6 測定原理

筆者の用いた移動度算出の測定法を簡単に述べる。電極ではさまれた絶縁体の電極構成は、一般にブロッキング電極配置をなしている。キャリアは、絶縁体の中だけを運動する場合を考えることになる。絶縁体中には、もともと有効自由キャリアは極めて少ないので、外部から高エネルギーの線源を照射することによって、キャリアを発生させる方法を取り、筆者は、線源として比較的吸収係数の大きい、電子ビームを電極を通して試料に照射する方法をとった。片側の電極に電子ビームが照射されるとき、 n_0 個の電子と正孔が照射側電極近傍に発生する。第 2.16 図の電極配置では、動き得るキャリアは主に電子である。電圧の極性を反対にすれば、正孔の伝導を考えることになる。以後、キャリアは電子のみを考える。発生二次電子が電場の方向にドリフトすることによって、外部回路に誘起される電流あるいは電荷を理論的に解析できる。⁽³³⁾



第 2.16 図 電子ビーム照射による誘起電荷 (誘起電流) の測定 PA: プリアンプ

電子線を照射している時間が、電子の電極間走行時間に比べて、十分に短いとする。 $t = 0$ で発生した電子数を n_0 個とし、電子の捕獲中心へのトラッピングが支配的であるとして、 t 時間後の電子数 n は、

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.6.1)$$

になる。ここで τ は電子の寿命である。この電子が電界の方向に試料内を dx だけ移動したとき、電極に誘起される電荷 dQ は、

$$dQ = en\eta \frac{dx}{d} \quad (2.6.2)$$

ここで η は量子効率である。 $dx = \mu_d E dt$ であるから、(2.6.1)式を(2.6.2)式に代入して積分すると、

$$Q = \frac{en_0\eta\mu_d E}{d} \int_0^t e^{-t/\tau} dt \quad (2.6.3)$$

となる。ただし、電子の移動に伴う空間電荷分極は非常に小さく、電子の移動期間中、内部電場 E はつねに、一定値 V/d に保たれているものとする。キャリア飛程 w を

$$w = \mu_d E \tau \quad (2.6.4)$$

を用いると、電子が反対側の電極に到達する前の時間では、

$$Q = en_0\eta \frac{w}{d} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{\mu_d E}{w} t\right) \right\} \quad t < T = \frac{d}{\mu_d E} \quad (2.6.5)$$

となり、電子が反対側の電極に到達した後は、

$$Q = en_0\eta \frac{w}{d} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{d}{w} t\right) \right\} \quad t \geq T = \frac{d}{\mu_d E} \quad (2.6.6)$$

となり、 Q は一定値を示す。もし、電子の捕獲あるいは再結合が重要でなく、寿命 τ が電子の電極間走行時間 T に比べて非常に大きい場合、すなわち $w \gg d$ の場合には、(2.6.5)式および(2.6.6)式は、

$$\left\{ \begin{array}{ll} Q = \frac{en_0\eta\mu_d E}{d} t & t < T \\ Q = en_0\eta & t \geq T \end{array} \right. \quad (2.6.7)$$

となる。回路時定数 CR が T に比べて、極めて小さい場合、外部回路を流れる電流 i は、

$$\begin{cases} i = en_0\eta \frac{\mu_d E}{d} \exp(-\mu_d E/w) t & t < T \\ i = 0 & t \geq T \end{cases} \quad (2.6.8)$$

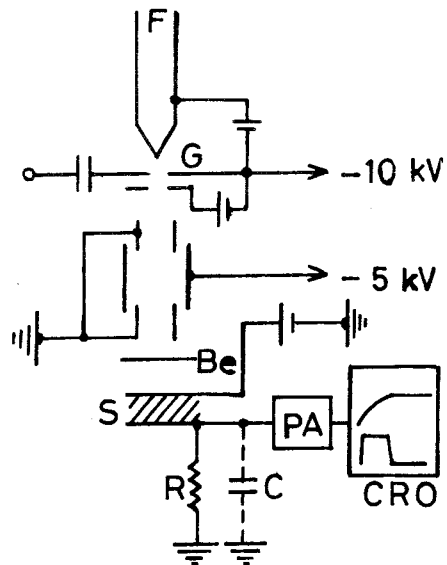
となる。

§ 2・7 実験装置および方法

試料としては、市販の高分子フィルムであるポリエチレンテレフタレート (PET), ポリエチレンナフタレート (PEN), ポリスチレン (PS), ポリエチレン (PE), ポリカーボネイト (PC), ポリフェニレンオキサイド (PPO), ポリテトラフルオロエチレン (PTFE), フルオロエチレンプロピレン (FEP) およびナイロン 66 などを用いた。

エチルアルコールで洗浄した試料の両面に半透明の金電極を直径 5 mm に真空蒸着した。この試料を 8×10^{-6} mmHg の真空度に保たれたクライオスタットの中に置き、電子線パルス照射し誘起電荷を測定した。温度は 250 K から 350 K の間で変化させた。

第 2.17 図は、電子線による Time of Flight 法の測定系を示す。グリッド G に 0.1 μ sec の正トリガパルスを入れたとき発射される電子線パルスは、陰極-大地間の電圧 8~15 kV で加速され、試料に焦点を結ぶ。その結果、上部電極から 1~3 μ m 以内の厚さの侵入層に、入射電子の衝突電離によって電子、正孔などのキャリアが発生



第 2.17 図 電子線パルス発生装置

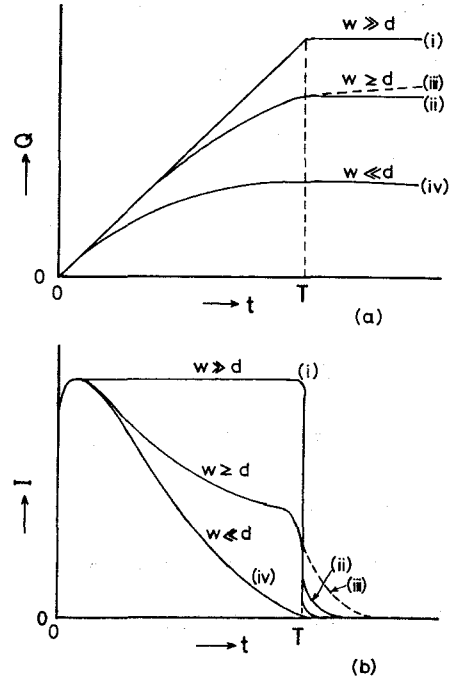
F: フィラメント, G: グリッド, Be: ベリリウム蒸着膜, S: 試料

する。フィラメントの光が試料に入射するのを防ぐために、コロジオン膜の上にベリリウムを約 100 Å の厚さに蒸着し、フィラメントと試料の間に置いた。誘起電荷測定用のプリアンプの入力抵抗 R は 50 MΩ, 漂遊容量 C はほぼ 100 pF で回路時定数 CR は, 5 msec である。一発の電子線パルス中の電子数はほぼ 10^6 個ぐらいであり, 測定可能限度で小さく保ったので, 40~50 回のビームを照射しても, 試料に損傷による変化は認められなかった。

照射側近くで発生された電荷 e のキャリアが反対側 d の距離にある反対極性の電極へ印加電界 E によってドリフトするとき, 外部回路に誘起される電荷 $Q_{e,h}$ は捕獲された電荷が再び伝導に寄与しないとする場合 (2.6.5) 式および (2.6.6) 式になる。もしキャリアの電極間走行時間 $T_{e,h}$ が寿命 $\tau_{e,h}$ と同じぐらいか, あるいは短かくて, $\mu_{e,h} E \tau_{e,h} \geq d$ が成立すると, $Q(t)$ (あるいは $i(t)$) の波形は, 第 2.18 (a), (b) 図の (i), (ii) のように $t = T_{e,h}$ で明確な曲がりを示し, 電子および正孔の移動度は次のように求まる。

$$\mu_{e,h} = d / (T_{e,h} \cdot E) \quad (2.7.1)$$

トラップされた電荷がデトラッピング時間, すなわち, 再放出時間 τ_r で再び解放され, 伝導に寄与するとすれば, 曲がり点 $T_{e,h}$ 以後も徐々に電荷 $Q(t)$ が時定数 τ_r で増えることになる [第 2.18 (a) 図の (iii)]。このとき, $T_{e,h}$ までの早い立上りを“速い成分”, Q_f , $T_{e,h}$ 以後のゆるやかに解放された電荷 Q_s を“遅い成分”と第 2.18 (a) 図の (iii) のように, 定義



第 2.18 図 種々の条件下に於ける誘起電荷波形 (図 a) および誘起電流波形 (図 b)

する。 $\mu_{e,h} E \tau_{e,h} \ll d$ のときは、第 2.18(a) 図の(iv)のように再放出時間 τ_r で決まる。すなわち $Q_s = Q_{s,0} (1 - e^{-t/\tau_r})$ で表わされるゆっくりした立上がりを示し、明確な屈曲点は見いだされなくなる。なお、添字の e 、 h はそれぞれ電子、正孔に関する値であることを示している。

アルカリハライドでは 0.3 MV/cm (破壊電界 0.4 MV/cm 程度) まで μ および τ は電界強度にあまり依存しない⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾が、高分子では著者らの実験結果からわかるように、 2 MV/cm 以上の高電界では移動度は増加する傾向にある。

§ 2・8 実験結果

< 2・8・1 > キャリア移動度の測定

第 2.19 図は電子ビームを高分子に照射した後、オシロスコープで観測される電荷波形の例で、PET の場合であるが、第 2.19 図(a)で見られるように、

0.2 MV/cm 程度の低電界ではな

だらかな曲線で数百 μsec 程度の時定数で立上る電荷波形となり、

第 2.18(a) 図の(iv)の $w = \mu E \tau \ll d$ の場合に対応した波形を示す。

しかし、電界強度が 1.4 MV/cm

程度の高電界になると、第 2.19

図(b)に見られるように、時間 t_k

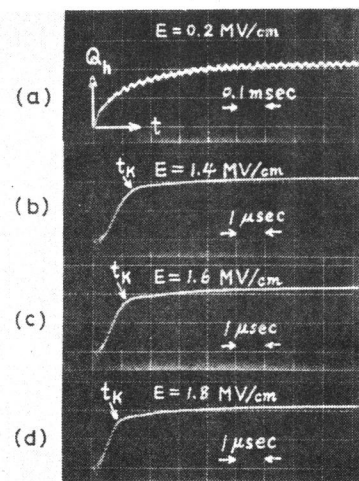
ではっきりした肩が観測され、

第 2.18(a) 図(iii)の $\mu E \tau \geq d$ に対応

した波形となる。第 2.19 図(c), (d)

からわかるように、肩を示す時間

t_k は電界強度が増すととも短



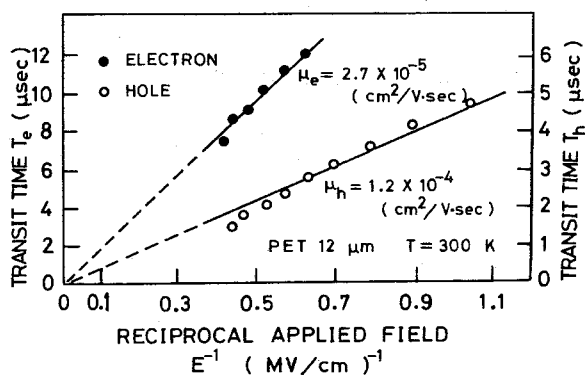
第 2.19 図 電子線パルスによって誘起される電荷波形の例

(a) $E = 0.2 \text{ MV/cm}$, 横軸 0.1 msec/div , (b) $E = 1.4 \text{ MV/cm}$, 横軸 $1 \mu\text{sec/div}$, (c) $E = 1.6 \text{ MV/cm}$, 横軸 $1 \mu\text{sec/div}$, (d) $E = 1.8 \text{ MV/cm}$, 横軸 $1 \mu\text{sec/div}$

かくなっていく。更に時間 t_k の後も電荷は徐々に増加して、ある時間で完全に飽和する。ここで t_k 以前の電荷成分 Q_f を第2.18図で定義した“速い成分”徐々に増加していく t_k 以後の成分を“遅い成分” Q_s と呼ぶことにする。まず“速い成分”について検討し、後にトラップからの放出と関係のあると思われる“遅い成分”について考察する。主としてPETを中心として話しを進める。

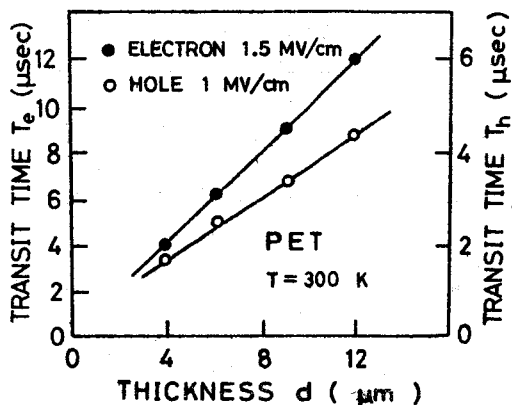
時間 t_k は第2.20図から明らかのように、1 MV/cmから2 MV/cmの範囲では、電界強度 E の逆数にはほぼ比例しており、キャリアの電極間の走行時間 $T_{e,h}$ と、考えることができる。

試料の厚さ d を用いれば、(2.7.1)式から移動度が評価できる。電子ビーム照射側の電極の極性の正負によって、それぞれ正孔および電子が電極間を走行



第2.20図 電子および正孔の走行時間の電界強度依存性

していることになるから、電子、正孔の移動度が評価できる。得られた移動度はPETの場合、電界強度1 MV/cmから2 MV/cmの範囲では電子および正



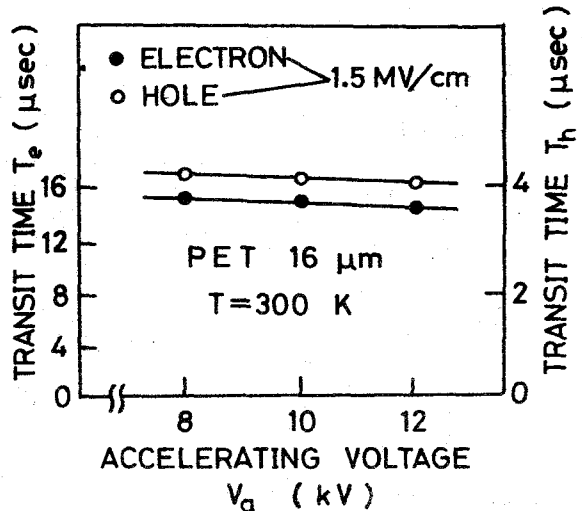
第2.21図 電子および正孔の走行時間の試料厚さ依存性

孔はそれぞれ室温に於いて $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求められた。

< 2・8・2 > 誘起電荷キャリアのドリフト方向

第2.21図はPETについて< 2・8・1 > 節で得られた $T_{e,h}$ から求

めたキャリアの走行時間の試料の厚さ依存性を示すが、厚さが増すに従って、キャリアの走行時間がほぼ比例して大きくなるのがわかる。また第 2.22 図は走行時間の電子線加速電圧依存性を示すが、走行時間は加速電圧にほとんど依存していない。



(このときの試料厚さは $16\mu\text{m}$ である) 第 2.22 図 電子および正孔の走行時間の電子線加速電圧依存性

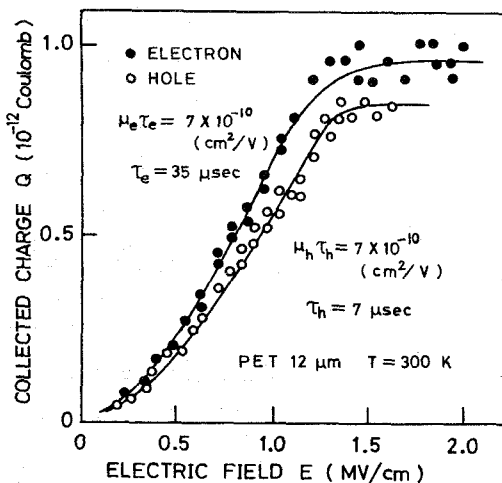
第 2 表に加速電圧と侵入深さの関係を示す。

第 2 表 電子ビームの加速電圧と試料内部への侵入深さの関係

V_a (kV)	6	8	10	12
d_p (μm)	0.8	1.6	2.4	3.2

< 2.8.3 > 誘起電荷キャリアの飛程

第 2.23 図に示すように、第 2.19 図の電荷波形から得られる電極に集められた

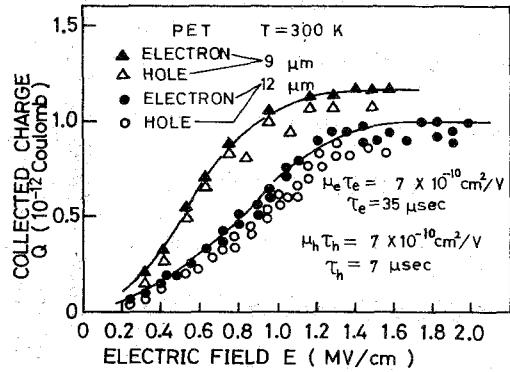


第 2.23 図 電子および正孔の誘起電荷量の電界強度依存性

た電子および正孔の数は、ほぼ 1.3MV/cm 以上の電界強度で飽和する。すなわち Schubweg 効果⁽³⁸⁾が見られる。これを Schubweg 効果とするのは、測定条件を同一にして、試料の厚さ d を変えれば、当然キャリアの Schubweg w は、 $w = \mu\tau E \approx d$ に従って変化するかどうかで調べられる。

第 2.24 図は、試料の厚さ d が、

9 μm と 12 μm のとき、誘起電荷量 Q と E の関係を示す。図で示されるように d が 9 μm のときのほうが、12 μm のときに比べて、電荷量は、低電界側で飽和している。このことより電荷量の飽和は Schubweg



第 2.24 図 電子および正孔の誘起電荷量の電界強度依存性

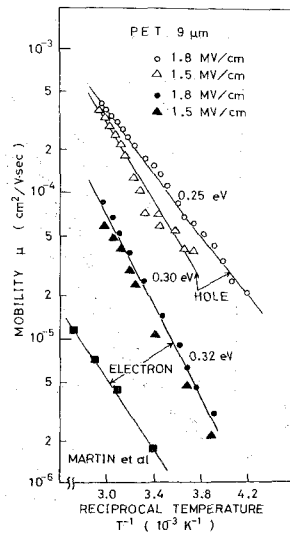
効果によるものとされる。第

2.23 図と理論的な Hecht curve

すなわち (2.6.6) 式で与えられる $t \geq T_{e,h}$ の飽和電荷量と電界強度の関係式を合わせることにより、 $\mu\tau$ (移動度 \times 寿命) 値を評価することができ PET の電子および正孔の $\mu\tau$ 値はどちらもほぼ $7 \times 10^{-10} \text{cm}^2/\text{V}$ と求められた。< 2.8.1 > 節で求めた移動度の値を用いて、寿命 τ を評価すると、電子および正孔の τ はそれぞれ 35 μsec および 7 μsec となった。

< 2.8.4 > キャリア移動度の温度依存性

第 2.25 図は PET の電子および正孔の移動度 μ_e, μ_h の温度依存性を $\log \mu$ と $1/T$ の関係として示したものである。図の直線の傾きは移動度の活性化エネルギーを示し、電子および正孔の活性化エネルギーは、電界強度 $E = 1.5 \text{MV/cm}$, 温度 $T = 250 \sim 350 \text{K}$ の範囲で、それぞれほぼ 0.3



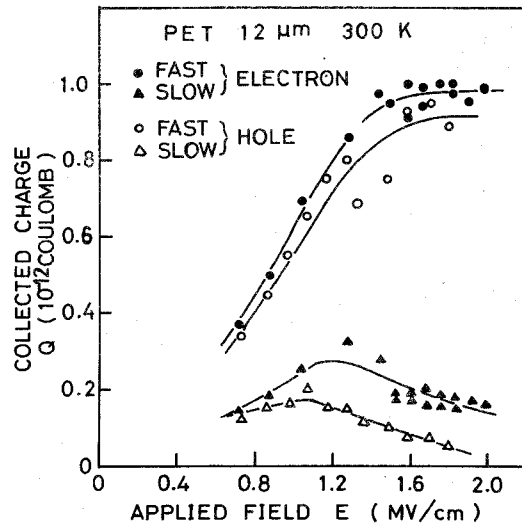
第 2.25 図 ドリフト移動度の温度依存性

eV となる。これらの移動度の値および活性化エネルギーをもつことから、伝導過程は § 2.9 で述べる熱活性形トンネルホッピング過程による伝導⁽⁸⁾として説明される。活性化エネルギーは温度が減少するとともに小さくなる傾向にある。また、同図から電界強度が増加するとやや活性化エネルギーが減少することがわかる。同様の活性化エネルギーの電界による減少の傾向は、Gill 氏⁽⁸⁶⁾によって TNF (trinitrofluorenone) をドーピングした PVK (poly-N-Vinylcarbazole) について報告されているが、その値はかなり大きく、Poole-Frenkel 効果に似たモデルで説明されている。図の“4”の記号で示された値は Martin 氏らの実験結果であるが、筆者らのそれよりほぼ一けた小さい移動度である。

< 2.8.5 > 誘起電荷キャリアの“遅い成分”の見掛けの移動度および電界依存性

< 2.8.1 > 節で述べたように、電荷波形には“速い成分”に続いて“遅い成分”が観測される。この“遅い成分”が飽和する値を Q_{s0} として $\log \{ Q_{s0} - Q(t) \}$ と時間 t の関係を求めると、ほぼ直線になることから $Q_s = Q_{s0} (1 - e^{-t/\tau})$ とした場合の τ が決まり、 τ は数百 μsec の程度となる。見掛けの飽和時間 τ と印加電界の関係をみると、電界上昇とともに、飽和までの時間が短くなる。これが“遅いキャリア”の電極間走行時間を示していると考えて、見掛けの移動度を評価すると、電子および正孔の見掛けの移動度はそれぞれ 7×10^{-7} および $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる。この値は“速い成分”から求めた移動度の値より非常に小さく、低電界で直流的な方法で高分子について測定される移動度の値に近づいている。しかし、筆者の実験では、このような“遅い成分”から求めた τ は同じ電界下で試料の厚さに依存しないから、キャリア走行時間と考えるのは無理である。従ってこの場合 § 2.7 で述べたトラップ解放時間 τ_r と考えたほうが良いと思われる。

第 2. 26 図に示すように“速い成分”の大きさ Q_f は電界が高くなるにつれて大きくなり、十分高くなれば飽和をし始めるが、一方“遅いキャリア”の大きさ Q_s は電界が高くなると減少し始める。このように電界増加により“遅い成分”が減り“速い成分”が増える。すなわち、高電界になつてキャリアの飛程が電極

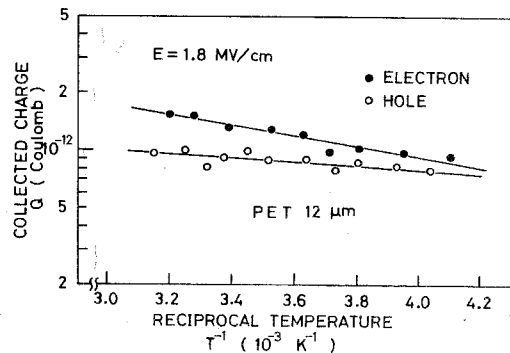


第 2. 26 図 誘起電荷量の“速い成分”と“遅い成分”の電界強度依存性

間距離程度、つまり $\mu E \tau = d$ の程度になると、キャリアはトラップされずに電極間を走行するから“遅い成分”は減ってくる。この電界強度は PET でほぼ 1.3 MV/cm である。これは、高電界で暗電流の時間的減衰が観測されなくなる⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾ ことと対応している。すなわち、低電界で $\mu E \tau \ll d$ の場合は、注入されたキャリアが電極前面に空間電荷を形成し、後続の注入が抑えられるため電流の減少が見られるが、高電界になるに従つてこのような効果が減ってくるわけである。

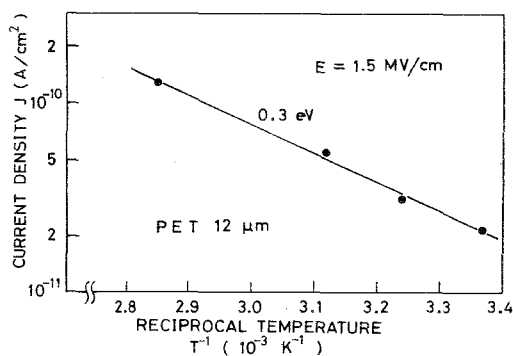
< 2・8・6 > 誘起電荷キャリアの温度依存性

第 2. 27 図は同一の入射電子ビームによる誘起電荷量と温



第 2. 27 図 誘起電荷量の温度依存性

度の逆数の関係を示したものである。図に見られるように $E = 1.8 \text{ MV/cm}$ の電界強度で電荷量は温度にあまり依存しない。電子に対しては、小さな活性化エネルギー 0.05 eV を示して温度とともにわづかに電荷量は増える。このことは電子ビーム照射によって、発生される自由なキャリアの量子効率は、ほとんど温度に依存しないことを示している。比較のため、水銀ランプ（ 1 KW ）から紫外線を試料に照射して、電界強度 1.5 MV/cm のとき、誘起される光電流の温度に対する依存性を第 2.28 図に示す。図の直線より光電導度の活性化エネルギーは 0.3 eV となり、光電流の活性化エネルギーと $< 2 \cdot 8 \cdot 4 >$ 節で求めたホッピング移動度のそれとは、ほぼ一致する。従って、光照射によって、キャリアが作られる場合も量子効率は温度にあまり依存しないことになる。

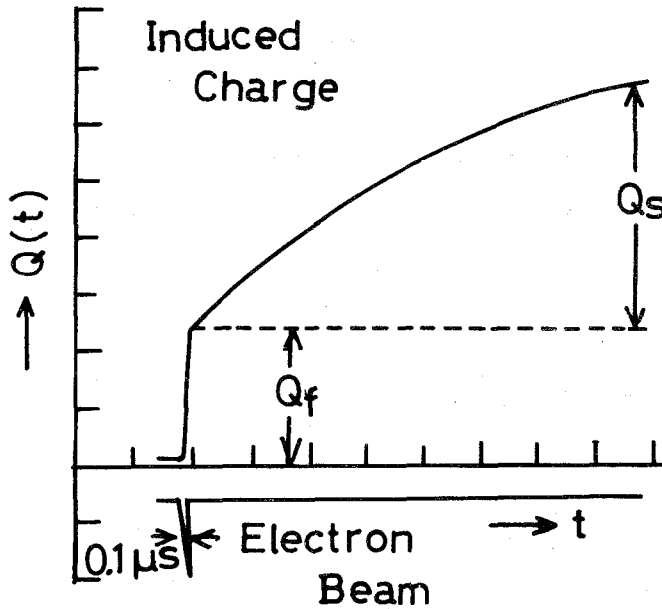


第 2.28 図 水銀ランプによる光電流の温度依存性

< 2.8.7 > 各種ポリマーのキャリア移動度

同じ実験方法を用いて、PS、PEN、FEP などのキャリアの移動度も求め、PS の電子および正孔の移動度は常温でそれぞれ $1.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、PEN ではそれぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $6.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり、FEP についてはそれぞれ $5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ である。

第 2.29 図は、PE の電荷波形の一例を示す。図からわかるように、電荷量に電子ビームのパルス幅 ($0.1 \mu\text{sec}$) に対応する“速い成分” Q_f と、 msec のオーダーの時間で増大する“遅い成分” Q_s があるのがわかる。“速

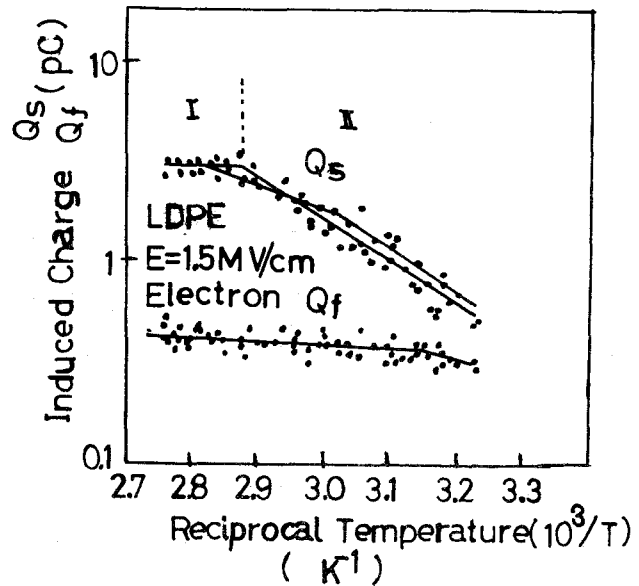


い成分“ Q_f ”の立ち上がり時間は電界強度を変えても、電子ビームのパルス幅にかくれているために、ほとんど変化しない。“遅い成分” Q_s について、Scher 氏ら⁽⁸⁹⁾の解析に従って走行時間を決め、移動度を評価する方法があるが、今後の課題である。

第 2.29 図 電子線照射によるポリエチレンの誘起電荷波形の例

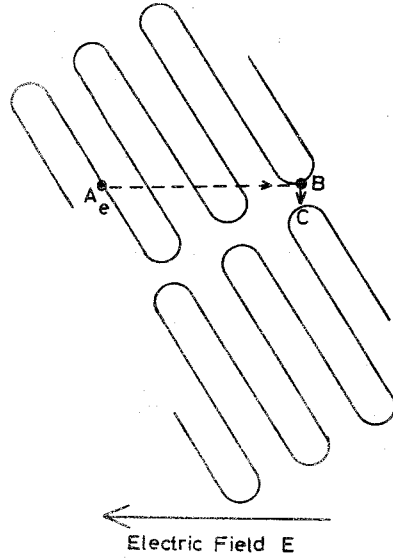
第 2.30 図は低密度ポリ

エチレン (LDPE) の Q_f , Q_s と温度の逆数の関係を示す。図からわかるように Q_f はほとんど温度に依存しない一定であるが、 Q_s は 350 K 以下の温度領域で、ある活性化エネルギーをもつ。 Q_f に対する Q_s の比 Q_s/Q_f は、低密度ポリエチレンのほうが、高密度ポリエチレンに比べてかなり大きい。高密度ポリエチレンは低密度ポリエチレンに比べて、結晶部分が多いことを考え合わせると Q_f は、結晶部分のキャ



第 2.30 図 ポリエチレンの誘起電荷量の温度依存性

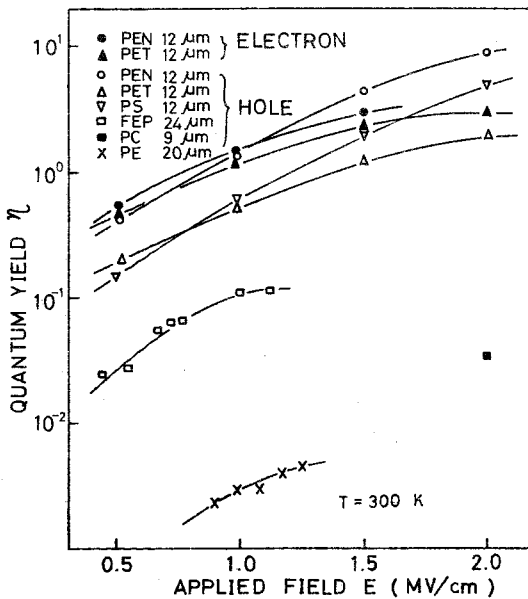
リア伝導を、 Q_c は非晶質部分の伝導を表わすものと考えられる。(第 2.31 図)⁽⁴⁰⁾ 350 K 以上の高温領域では、 Q_c は温度に依らないで飽和してくるのが第 2.30 図からわかる。すなわち、トラップされたキャリアはこの温度領域ではすべて出払ってしまうものと考えられる。



第 2.31 図 ポリエチレンの近接分子鎖
A: 深いトラップ, B: 浅いトラップ, BC: キャリアの分子間のジャンプ

< 2・8・8 > 各種ポリマーの
キャリア生成の量子効率

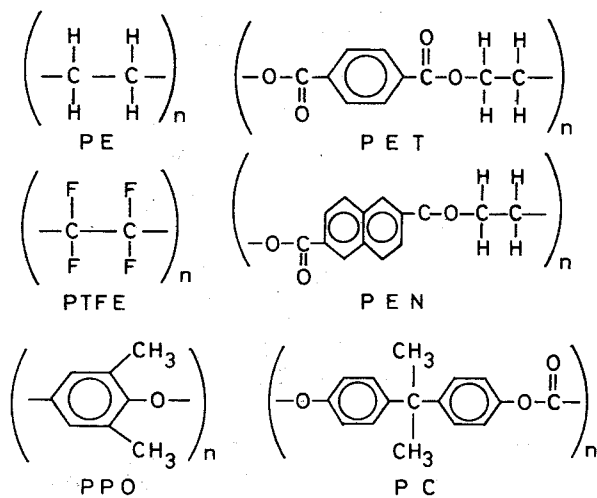
各種ポリマーの電子ビームによるキャリア発生量の量子効率 (発生担体数 / 入射電子数) には第 2.32 図



第 2.32 図 各種ポリマーに於けるキャリア量子効率 η の電界強度依存性

に見られるような大きな差異がある。すなわち、PEN、PET、PS などが大きく FEP、PC と続き、PE が最も小さくなっている。PPO、PTFE、ナイロン 66 では検知できない程小さかった。従って、試料の厚さが若干異なっているので、定量的なことは言えないが、量子効率と第 2.33 図に示される高分子の分子構

造の間には、ある種の相関関係があることがわかる。即ち、 π 電子をもつベンゼン核のある高分子のほうが、ベンゼン核のない高分子より量子効率は大きい。



第 2.33 図 各種ポリマーの分子構造

い。ベンゼン核をもつ高分子の中では、ベンゼン核のすぐ隣りに、酸素を含む PPO, PC やナイロン 66 の量子効率が小さい。ベンゼン核を含まない高分子の間では、FEP のような非対称な分子構造をもつものは、PTFE や PE のように対称な分子構造をもつものに比べて量子効率が大きい。

量子効率は、キャリアの励起過程と消滅過程で決まるので、以上のような分子構造の影響が励起過程に効いているのか、たとえば geminate recombination などのような、消滅過程に効いているのか分離して見る必要があるが、そのいずれの過程がより大きく効いているのか、今のところ明らかでない。しかし、酸素のように電子親和力の大きなものは多分に深いトラップとして働らくことを予想させる。また、これら市販の高分子では、各種の重合開始剤などの添加物があると考えられるので、その影響も考慮する必要があるので複雑である。しかし、ベンゼン核が量子効率を大きくし、酸素がそれを減少させることは結論できる。

§ 2・9 検 討

Martin 氏ら⁽¹⁴⁾⁽⁴⁰⁾ は同様な電子線パルスを用いて、移動度を決定する実験を行

なっている。彼等の方法を簡単に説明する。彼等は次の三つの仮定を置いている。一つは、走行するキャリアは電子あるいは正孔の一種のみで、PS に対しては正孔、PET に対しては電子であるとしている。二つ目は、侵入距離以内で生成されたキャリアが対向電極へ走行するのではなく、生成された領域から照射側の電極のほうへ逆に侵入距離だけ走行してくるときの電荷が、外部回路で観測されるとしている。そのときの電荷量 $q_1(t)$ は、

$$q_1(t) = en_0(b - vt) \quad (2.9.1)$$

となる。ここで、 n_0 、 b および v は、それぞれ、 $t = 0$ のときの mobile carrier 密度、キャリア生成層の厚さおよび速度である。三つ目の仮定はキャリアが生成層内で 2 分子形再結合 (bimolecular recombination) で消滅していくとしていることである。2 分子形再結合で減衰していく割合は、

$$n(t)/n_0 = \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1} \quad (2.9.2)$$

となる。ここで $n(t)$ 、 n_0 および τ はそれぞれ t 時間後のキャリア密度、 $t = 0$ のときのキャリア密度および寿命である。従って、 t 時間後に外部回路にあらわれる誘起電荷量 $Q(t)$ は (2.9.1) 式と (2.9.2) 式から、

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int_0^t en_0(b - vt) \left(1 + \frac{t}{\tau}\right)^{-1} dt \\ &= Q_0(v\tau/d) \left\{ \left(1 + \frac{\tau}{T}\right) \log \left(1 + \frac{t}{\tau}\right) - \frac{t}{T} \right\} \end{aligned} \quad (2.9.3)$$

となる。ここで、 T はキャリアの電極間走行時間である。(2.9.3) 式から、Martin 氏らは T と寿命 τ を決定し、ポリスチレンの正孔の移動度を $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、寿命を $0.75 \mu\text{sec}$ 、ポリエチレンテレフタレートの電子の移動度を、 $1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、寿命を $0.35 \mu\text{sec}$ 、ポリエチレンの正孔の移動度を $4.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めた。Martin らが述べた三つの仮定が正しいかどうかは問

題であるが、少なくとも二つ目の仮定については、試料の厚さあるいは加速電圧を変えたとき T の変化を調べれば、その仮定が正しいかどうか簡単に判定することができる。筆者の実験は第 2.21 図、第 2.22 図で示されるように、バイアス電圧の極性に応じて、正または、負のキャリアが対向電極へ走行していくことを示しており、Martin 氏らの仮定が正しくないと結論される。

筆者が得た移動度は、Martin 氏らのそれよりほぼ 1 桁大きい。これは、キャリアの走行距離を、試料の厚さとしてとるか、キャリア生成層としてとるかの違いとなってあらわれている。Martin 氏らは、2 分子形再結合過程を仮定して、電荷波形を解析することにより、PET の電子の寿命を $0.35 \mu\text{sec}$ と求めて、そのときの再結合係数 r は $1 \times 10^{-8} \text{cm}^3 / \text{sec}$ としている。彼等の報告している寿命は、筆者が求めた寿命に比べて一けた程度小さい。これは彼らの実験で電子ビームにより発生される初期キャリア数が筆者のそれより非常に大きいため 2 分子形再結合の確率が大きくなっているのかも知れない。しかし彼等の求めた r 値は、彼等の得た移動度の値を用いて、Langevin の式⁽⁴¹⁾から計算した値よりも数けたも大きくなり、疑問がある。

次に各測定者の実験方法による移動度の違いについて検討する。Davies 氏⁽¹⁶⁾ McCurry 氏ら⁽¹¹⁾ 家田氏ら⁽¹⁵⁾ は表面電荷減衰法を用いて、PE の移動度を求めているが、一般にこのような方法で求めた値は、筆者の値より 3 ~ 6 桁ぐらい小さい。この違いは次のように説明される。第 2.9 図に示されるように高分子のような非晶質材料では、禁止帯中に多くの局在準位が存在しているために、電子ビームによって、伝導帯や価電子帯に励起された高エネルギーの電子および正孔は非常に短い時間内にエネルギーを失ない、局在準位に落ちる。局在準位間の移動過程は、準位を飛び石にするホッピング伝導が考えられるが、そのようなホッピング移動過程は、キャリアのエネルギーに強く依存する⁽⁸⁾。実際の測定条件に於いて移動度は電界強度、温度、キャリア注入後の時間の関数とな

る。バンド端に近い局在準位を占めている電子（あるいは正孔）が局在準位間をトンネルホッピングで伝導するときの移動度は、(2.3.3)式で与えられる。⁽⁸⁾フェルミ準位に近い局在準位を占めている電子および正孔については、局在準位間の R は大きくなり、さらにパウリの排他律のために、局在準位間をホッピングする確率は極端に小さくなる。そのために、これらの電子は一度熱エネルギーによって、バンド端近くの局在準位へ励起されて後、トンネルホッピングにより動くことになる。いわゆる熱活性形トンネルホッピングになり、移動度の式は(2.3.4)式で与えられる。筆者の実験で得られた第2.25図からわかるように、移動度に活性化エネルギーをもっており、電界強度が 1.5 MV/cm のときその活性化エネルギーが 250 K と 350 K の範囲で、電子、正孔ともほぼ 0.30 eV である。これが熱活性形ホッピングによる移動過程を示すものとすれば、(2.3.4)式の μ_4 が、筆者の実験で求めた移動度に相当する。 $\Delta E = 0.3\text{ eV}$ を(2.3.4)式に代入して、pre-exponential factor $\mu_3(\Delta E)$ を求めると電子および正孔に対しては $\mu_3(\Delta E)$ はそれぞれほぼ $0.1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $0.5\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となる。 μ_3 の値から、熱励起後の電子のバンド伝導は考えにくい。他の伝導機構としては、トラップ制御型伝導過程がある。そのときの移動度 μ_t は

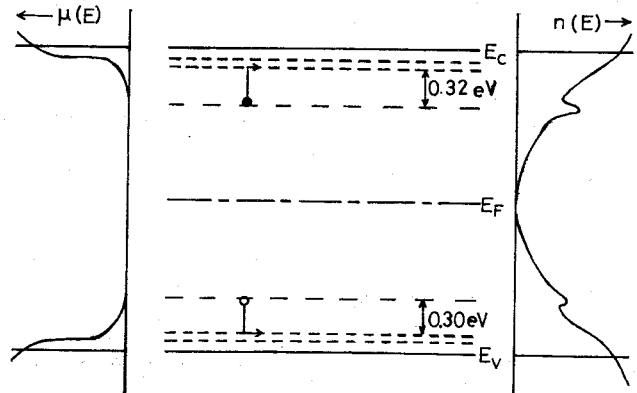
$$\mu_t = \mu_0 \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2.9.4)$$

で表わされる。ここで、 μ_0 はlattice mobilityで、 E_t はバンド端からトラップレベルまでのエネルギー差である。(2.3.4)式の μ_4 と(2.9.4)式の μ_t は、実験上、区別が付きにくい。lattice mobilityの最小値は、 $1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ ぐらいで、筆者の実験値から計算された μ_3 は $1\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ よりかなり小さい。PETは結晶ではなく、非晶質体なので、伝導帯の底が、sharp edgeでなく、diffused tailを形成していると考えるのが妥当であろう。diffused tailはlocalizeされており、そこでのキャリア輸送はホッピングである。以上述べたことから、

PETのキャリア移動過程は、トラップ制御形より熱活性形ホッピング伝導を示すと考えるのが妥当のように思われる。第2.34図はこのような非晶質体、ここではPETの場合のバンド図を示す。同図にエネルギーに依存する状態密度と移動度のエネルギー依存性をも同時に示してある。伝導帯の下および価電子帯の上はほぼ0.30eVのところ

に第2.8図に示した局在準位が存在するのが想像される。

移動度と電子エネルギーの関係に於いて、 E_C 近傍で



第2.34図 非晶質体のエネルギー準位図，移動度および状態密度
(ポリエチレンテレフタレートの場合)

は kT 程度のエネルギー変化で移動度が数けた変化しているのが示される。これは結晶の状態密度のギャップに代るものであり、Cohen氏⁽⁷⁾によって始めて移動度ギャップ (mobility gap) と名付けられた。移動度の下のところをMott氏に従って移動度の肩 (mobility shoulder) と呼んでいる。この移動度の肩あたりでは kT 程度のエネルギー変化で、移動度が数けたも変化する。この移動度ギャップがでてくる理由は定性的には、電子が局在準位のどの準位に位置しているかによって §2・3 に述べられたように移動度の値がオーダー的に変化することで説明される。

ビーム照射後、絶縁体中に発生された電子は時間とともにエネルギーを失ない、最終的には、フェルミ準位付近の深いトラップに捕獲される。ある電界強度 E で、ホッピング電子が単位時間に与えられる平均エネルギーは、(2.3.4)式から、

$$(d\varepsilon/dt)_E = eE v_d = e\mu E^2 = (eER)^2(\nu/kT_e)\exp(-2\alpha R - \Delta E/kT_e) \quad (2.9.5)$$

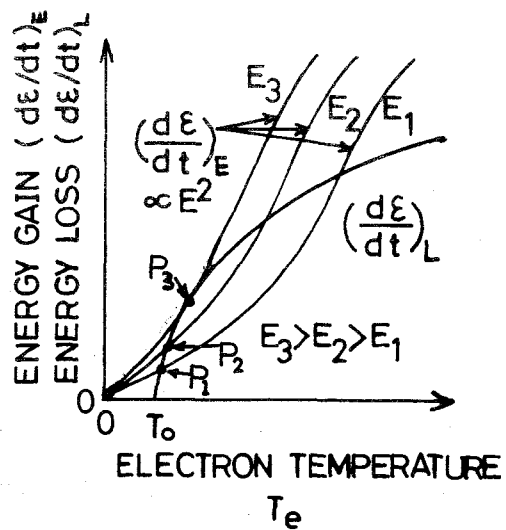
で与えられる。ここで v_d および T_e は電子のドリフト速度および電子温度である。一方、このようなホッピング電子は、局在ホッピング準位に止まっている間に、まわりのフォノンと相互作用を行なうことによってエネルギーを失なう。局在電子とフォノンの相互作用は Fröhlich 氏によって求められ、単位時間あたりの電子の平均エネルギー損失は、フォノン系の温度（周囲温度）を T_0 とすると、

$$(d\varepsilon/dt)_L = (h\nu/\tau) \{(\exp h\nu/kT_0 - 1)^{-1} \{ \exp(h\nu/k) (\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_e}) - 1 \} \} \quad (2.9.6)$$

で与えられる。 τ は電子と格子の平均衝突時間である。従って、電子の全エネルギーの変化速度は、

$$\begin{aligned} d\varepsilon/dt &= k(dT_e/dt) = (d\varepsilon/dt)_E - (d\varepsilon/dt)_L \\ &= (eER)^2(\nu/kT_e)\exp(-2\alpha R - \Delta E/kT_e) \\ &\quad - (h\nu/\tau) \{(\exp \frac{h\nu}{kT_0} - 1)^{-1} \{ \exp \frac{h\nu}{k} (\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_e}) - 1 \} \} \quad (2.9.7) \end{aligned}$$

で与えられる。この式を 0 とおくと、定常状態の電子温度が電界 E の関数として求まる。この関係は、 $(d\varepsilon/dt)_E$ 、 $(d\varepsilon/dt)_L$ 曲線の安定な交点 (P_1, P_2, P_3) として、第 2.35 図に示されるように、図式的に T_e を与えるが、電界 E の増加とともに、急激に大



第 2.35 図 非晶質体に於ける熱平衡および不安定性

きくなり、ある電界 E_3 以上では T_e は発散し、ホッピング準位の電子がすべて、さらに高い伝導帯に上がり、大きい移動度をもつようになり、ついには絶縁破壊にいたる。

§ 2 · 10 結 言

ポリエチレンテレフタレート (PET) を中心とした高分子絶縁物の移動過程について得られた結果を要約すると次のようである。

- (1) 電子ビーム照射後、高分子絶縁物中に誘起される電荷に“速い成分” Q_f と“遅い成分” Q_s がある。 Q_f は電極間を走行し得る電荷であり、 Q_s はデトラップに関与した電荷である。温度が 300 K のとき、電界強度 1 ~ 2 MV/cm の範囲で、PET の“速い成分”の電子および正孔の移動度はそれぞれ $2.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $1.2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、電界が 2 MV/cm を越えると、移動度は、電子、正孔とも電界とともにわづかに増加していく傾向にある。
- (2) PET の電子および正孔の移動度の活性化エネルギーは、電界が 1.5 MV/cm のとき、それぞれ 0.32 eV および 0.30 eV になり、電界が上昇すると、それぞれの活性化エネルギーは若干減少する。温度が 240 K 以下の低温領域で温度の減少とともに、活性化エネルギーは減少していく。 $\mu_2 = \mu_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$ の pre-exponential factor μ_1 は電子および正孔について、それぞれほぼ $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $0.5 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、キャリア移動度は熱活性化形トンネルホッピング移動度として説明される。
- (3) PET に於いて、電界が 1.3 MV/cm を越えると誘起電荷量は飽和する、いわゆる Schubweg 効果から、電子および正孔の寿命はそれぞれ $35 \mu\text{sec}$ および $7 \mu\text{sec}$ と求められた。
- (4) 誘起電荷の“遅い成分” Q_s の立ち上がりを仮りに電極間走行時間と見做

して移動度を評価すると、見掛け上 PET の場合、電子および正孔について、それぞれ $7 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となり、電荷減衰法などで求められている値に近づくが、厚さ効果がないことから、この立ち上がり時間をトラップからの解放時間と考えるほうが妥当である。 Q_s は、1 MV/cm 以上の高電界では、電界とともに減少していく。この減少分は“速い成分” Q_f へ移行していくものと思われる。

- 5) PET のキャリア量子効率（発生担体数／入射電子数）は温度にほとんど依存しない。
- 6) PET 以外の高分子絶縁物のキャリア移動度が PET と同じ方法で求められた。すなわち、ポリスチレン（PS）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、フルオロエチレンプロピレン（FEP）の電子および正孔の移動度はそれぞれ $1.4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $7 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、 $1.6 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $6.3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、 $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求められた。
- 7) キャリア量子効率と高分子絶縁物の分子構造の間には密接な関係がある。すなわち、分子構造にベンゼン核を含むもの（PET、PEN など）と含まないもの（FEP、PE など）では含むもののほうが極めて大きな量子効率を持つ。ベンゼン核を含んでも、ベンゼン核のすぐ隣りに酸素があるもの（PPO、PC など）では、キャリア量子効率は小さい。
- 8) ポリエチレン（PE）の電子線誘起電荷波形にも PET と同様に“速い成分” Q_f と“遅い成分” Q_s がある。高密度ポリエチレン（HDPE）の Q_s に対する Q_f の比 Q_f/Q_s は、低密度ポリエチレン（LDPE）のそれに比べてかなり大きい。 Q_f は PE の結晶質部分を走行するキャリアに相当し、 Q_s は非晶質部分をホッピング伝導していくキャリアに相当するものと思われる。

参 考 文 献

- (1) W. Schottky ; *Physik Z.*, **15**, 872 (1914)
- (2) R.H. Fowler & L. Nordheim ; *Proc. Roy. Soc., London*, **119-A**, 173 (1928)
- (3) J. Frenkel ; *Phys. Rev.*, **54**, 647 (1938)
- (4) A. Rose ; *RCA. Rev.*, **12**, 362 (1951)
- (5) N.F. Mott & R.W. Gurney ; *Electronic Processes in Ionic Crystals Oxford University Press, New York*, p.172 (1940)
- (6) M.A. Lampert ; *Phys. Rev.*, **103**, 1648 (1956)
- (7) M.H. Cohen ; *J. Non-Crystalline Solids*, **4**, 391 (1970)
- (8) K.W. Böer ; *J. Non-Crystalline Solids*, **4**, 583 (1970)
- (9) J.F. Fowler ; *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A-236** 464 (1956)
- (10) E.I. Frankevich & E.I. Balabanov ; *Sov. Phys.-Solid States* **7**, 570 (1965)
- (11) R.E. McCurry & R.M. Schaffert ; *IBM J.* **4**, 359 (1960)
- (12) D.K. Davies ; *Proc. Conf. Static Electrification (Inst. Phys. & Phys. Soc., London)* P.29 (1967)
- (13) A.V. Vannikov ; *Sov. Phys.-Solid State*, **9**, 1068 (1967)
- (14) E.H. Martin & J. Hirsch ; *J. Appl. Phys.*, **7**, 279, 783 (1969)
- (15) M. Ieda, R. Takeuchi & G. Sawa ; *Japan. J. Appl. Phys.* **9**, 727 (1970)
- (16) D.K. Davies ; *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)*, **2**, 1533 (1969)
- (17) E.I. Merkulov, A.V. Vannikov & I.D. Mikhailov ; *Sov. Phys.-Solid State*, **13**, 2243 (1972)
- (18) 高田,湯本,堺,鳥山 ; *電学誌* **94-A**, 32 (1974)
- (19) T. Tanaka & J.H. Calderwood ; *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **7**, 1295 (1974)
- (20) 田中 , J.H. Calderwood ; *電学誌* **93-A**, 473 (1973)
- (21) 有井, 木谷, 犬石 ; *電学誌* **93-A**, 313 (1973)
- (22) W.E. Spear ; *Proc. Phys. Soc.*, **76**, 826 (1960)
- (23) A. Many, S.Z. Weisz & M. Simhony ; *Phys. Rev.*, **126**, 1989 (1962)
- (24) Y. Watanabe, N. Saito & Y. Inuishi ; *Japan. J. Appl. Phys.*, **7**, 854 (1968)
- (25) K. Hayashi, K. Yoshino & Y. Inuishi ; *Japan. J. Appl. Phys.*, **14**, 39 (1975)
- (26) D.K. Davies ; *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **5**, 162 (1970)
- (27) A.I. Korn, R.A. Arndt & A.C. Damask ; *Phys. Rev.*, **186**, 938 (1969)
- (28) A. Many & G. Rakavy ; *Phys. Rev.*, **126**, 1980 (1962)
- (29) 木村,篠原 ; *電学誌* **79**, 71 (1959)
- (30) 矢作, 前田, 坂本, 松本 ; 絶縁材料研究会 IM-73-28

- (31) P.K. Watson & A.H. Sharbaugh ; Review Scientific Inst. **35**, 10, 1310 (1964)
- (32) G.T. Pott & D.F. Williams ; J. Chem. Phys., **51**, 1901 (1969)
- (33) K. Hecht ; Z Physik, **77**, 235 (1932)
- (34) F.C. Brown & N. Inchanspe ; Phys. Rev., **121**, 1303 (1961)
- (35) 犬石, 成 ; 電学誌 **82**, 1909 (1961)
- (36) W.D. Gill ; J. Appl. Phys., **43**, 5033 (1972)
- (37) 犬石, D.A. Powers ; 電学誌 **77**, 1072 (1957)
- (38) D.M. Taylor & T.J. Lewis ; J. Phys. D : Appl. Phys. **4**, 1346 (1971)
- (39) H. Scher & E.W. Montroll ; Phys. Rev. B **12**, 2455 (1975)
- (40) E.H. Martin & J. Hirsch ; J. Appl. Phys., **43**, 1008 (1972)
- (41) P. Langevin ; Ann Chim. Phys., **28**, 287, 433 (1903)

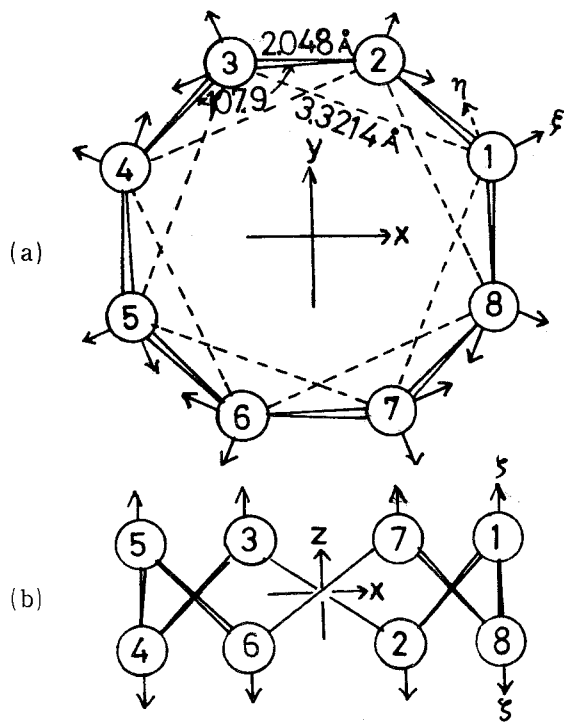
第三章 α -硫黄の高電界電気伝導

§ 3・1 緒 言

α -硫黄（斜方硫黄）のような分子性結晶は， S_e （セレン）と同様に入つの硫黄が環状構造をなす分子からなり，分子を構成する各原子間は共有結合で強く結ばれ，分子間は dipole-dipole 相互作用を中心とした van der Waals 力で結合されている。第 3.1 図に α -硫黄の分子構造を示す。このような α -硫黄の電氣的，光學的性質については非常に興味があり，Spear 氏らおよび他のグループによって精力的に研究されている^{(1)~(11)}

α -硫黄に於いて最も興味ある現象は，電子と正孔の輸送過程が根本的に異なることである。彼らによれば α -硫黄中の電子の伝導は，intermolecular hopping 過程によるものとし，その結果に，Holstein 氏⁽¹²⁾や山下氏ら⁽¹³⁾の，small polaron の理論を適用し

て説明した。binding energy を 0.48 eV として，そのモデルが正しいことを確かめている。一方，正孔については，室温以上で，温度の上昇とともに正孔の移動度は $T^{-3/2}$ に比例して減少することから acoustic phonon との散乱による



第 3.1 図 S_8 分子の構造，(a)分子面に垂直，(b)分子面に平行， (ξ, η, ζ) および (x, y, z) 軸はそれぞれ原子および分子軸を示す

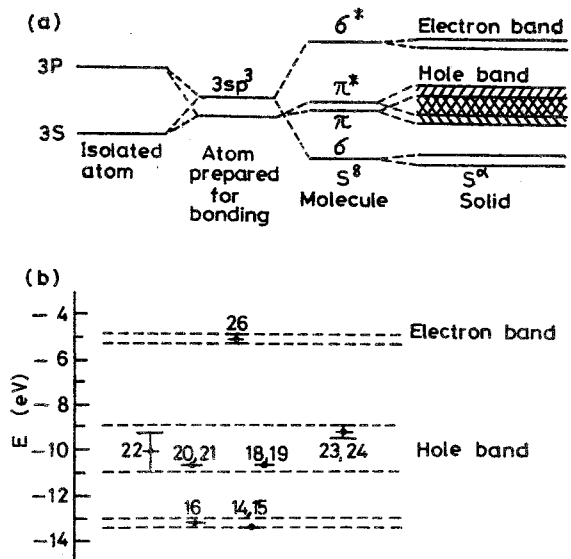
伝導機構を示すものとして説明されている。

Tornber 氏ら⁽¹⁴⁾は、 α -硫黄中の電子の移動度に正孔のそれとあまり違わない $1 \sim 4 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の値をもつ“速い電子”が存在することを述べている。また電界強度が 35 KV/cm を越えると、電子なだれが生ずることを指摘している。

渡辺氏ら⁽¹⁵⁾は X 線パルスを用いて、 α -硫黄の電子および正孔の移動度をそれぞれ、 7.5×10^{-4} および $8.5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求め、電子ビーム励起による Spear 氏らのそれと良く似た値を出しているが、正孔の移動度は多少渡辺氏らの得た値のほうが小さい。Gibbons 氏⁽¹⁶⁾および Chen 氏⁽¹⁷⁾は、 S_8 および S_α の分子軌道計算を行ない、エ

ネルギー構造を決定した。第 3.2 図は、分子軌道計算から得られたエネルギーバンド図で、図(a)は Gibbons 氏、図(b)は Chen 氏による。図(b)の点は分子軌道のエネルギーレベルを表わす。番号 14~16 の軌道は図(a)の σ レベルに、18~24 のそれは、 $\pi \pi^*$ 軌道に、26 の軌道は、電子輸送に関する空軌道で σ に相当する。電子のバンドは σ^* 軌道、正孔のバンドは

$\pi \pi^*$ 軌道の重なりによって形成されている。正孔のバンド幅は電子のバンド幅に比べて 40 倍程大きいことから、正孔の移動度が電子のそれよりはるかに大きくなることが理解される。その後 Spear 氏ら⁽⁹⁾は真空紫外光を用いて、 α -硫黄の複素誘電率の imaginary part ϵ_2 の光エネルギー依存性から、Gibbons 氏お



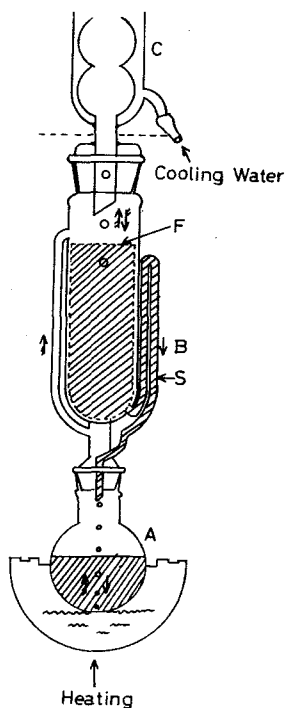
第 3.2 図 S_8 と S_α のエネルギーバンド
(a) Gibbons⁽¹⁶⁾による
(b) Chen⁽¹⁷⁾による

よび Chen 氏の理論計算によって決定されたエネルギーバンド図の妥当性を実験的に確認している。

筆者は⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾本章で、電子線パルスを用いて、 α -硫黄の電子および正孔の移動度が Spear 氏らの得た値とそう大きな違いが無いことを確かめ、正孔数の電界および温度依存性から低温になる程、キャリアの急増が起こる電界強度は、高電界側にシフトすることを示している。

§ 3・2 試 料

市販の比較的高純度の粒状硫黄を二硫化炭素 (CS_2) に溶解飽和させ、第 3.3 図に示されるソックスレー (Soxhlet) 抽出器を用いて、数回くりかえし濾過後、濾液を非常に緩やかな温度勾配のもとに自然冷却させると、 α -硫黄単結晶が得られる。この結晶を CS_2 に再溶解、析出の操作を数回繰り返し、最後に得られた硫黄の結晶を約 80 °C の恒温槽で乾燥させると、比較的高純度の硫黄単結晶が得られる。しかし、微量含まれている S_e をこの方法ではとり除くことが出来ない。この方法によくと、かなり大きい双ピラミッド形をした単結晶が得られ、第 3.4 図にそれを示す。ピラミッド面 A は (111) 面になっている

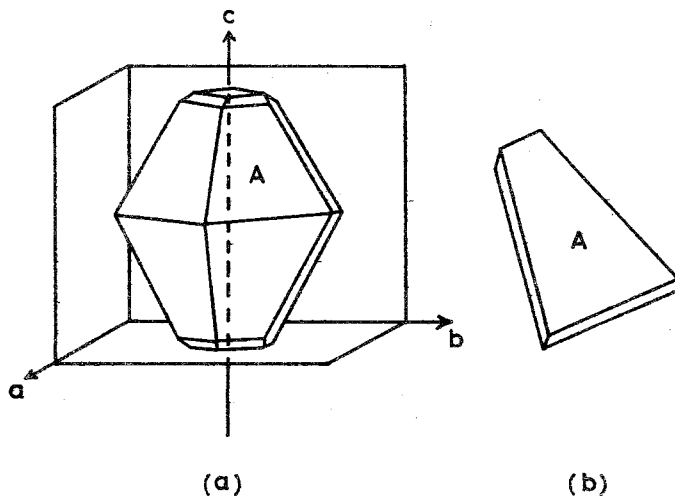


第 3.3 図 ソックスレー (Soxhlet) 抽出器
 A: 溶媒および抽出液用短径フラスコ
 B: 循環抽出部 C: アリーン冷却器
 F: 円筒濾紙 S: サイホン
 矢印は抽出液の順路

るのがX線回折から知られている⁽¹⁾。測定用試料としては、上述のようにして得られた単結晶の(111)面に平行に切り出し、アルミナ (Al_2O_3) で表面研磨し、厚さ 200~400 μm にしたものをを用いた。

試料の両面に、半透明の金電極をすべての測定試

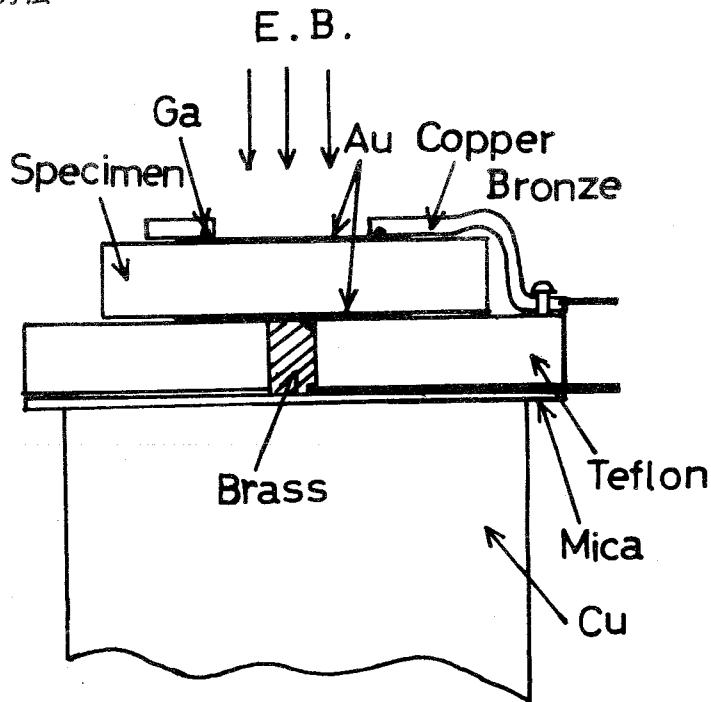
料について、直径 4 mm に真空蒸着した。



第 3.4 図 α -硫黄単結晶 (a) 双ピラミッド構造 (b) (111) 面に切り出した平板

§ 3・3 実験装置および方法

第二章で高分子絶縁物の測定に用いた電子線パルスを本章に於いてもキャリア励起源として用いた。試料を第 3.5 図に示されるような支持台の電極に乗せ、軽く燐青銅のばねでおさえた。燐青銅には直径 3 mm



第 3.5 図 試料台

の穴をあけ、電子ビームがその穴を通して、試料に照射された。1回の電子線パルス中の電子数はほぼ 10^6 個ぐらいに抑へ試料中の空間電荷の影響を極力避けた。試料の A_u 蒸着面と、金属電極間の電氣的接触を良くするために、両方を液状の G_a (融点 29.8°C) で接触させた。誘起電荷の測定では、プリアンプの入力側の CR 時定数を 5 msec とし、誘起電流を測定する際には、 CR を $30\ \mu\text{sec}$ に変えて行なった。

電子ビームの加速電圧が 10 kV のとき照射側近くのキャリア生成層は、数 μm で試料の厚さ ($200\sim 400\ \mu\text{m}$) に比べて、極めて小さいので生成層の厚さは無視する。照射側近くで、発生された電荷 e のキャリアが反対側 d の距離にある反対極性の電極へ、印加電界 E によってドリフトするとき、外部回路に誘起される電流および電荷は、(2.6.8) 式および (2.6.7) 式で与えられる。もし、キャリアの電極間走行時間 $T_{e,h}$ が寿命 $\tau_{e,h}$ と同じぐらいか、あるいは短いならば、前

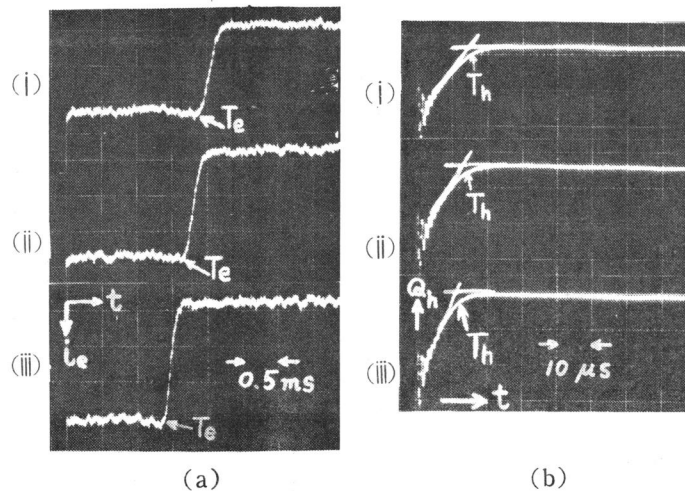
章で述べた高分子の例と同じ手法を用いて $T_{e,h}$ が決められる。 $T_{e,h}$ がわかると、(2.7.1) 式から電子および正孔の移動度が求められる。

§ 3.4 実験結果

< 3.4.1 > キャリア

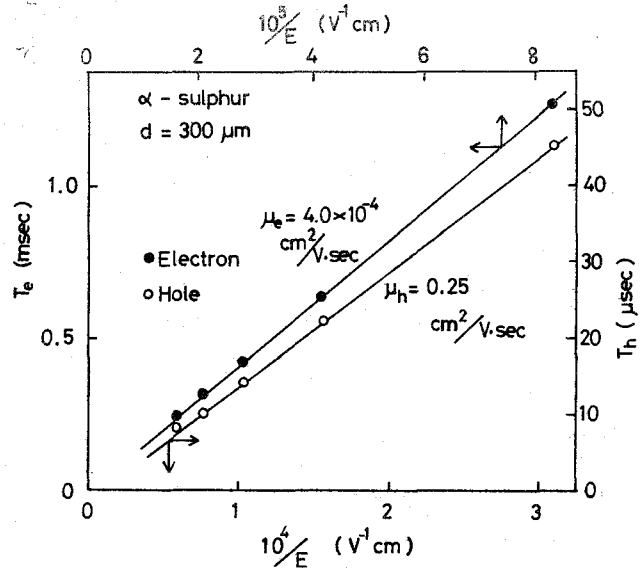
移動度の温度依存性

第 3.6 図は電子線パルスを照射したときシ

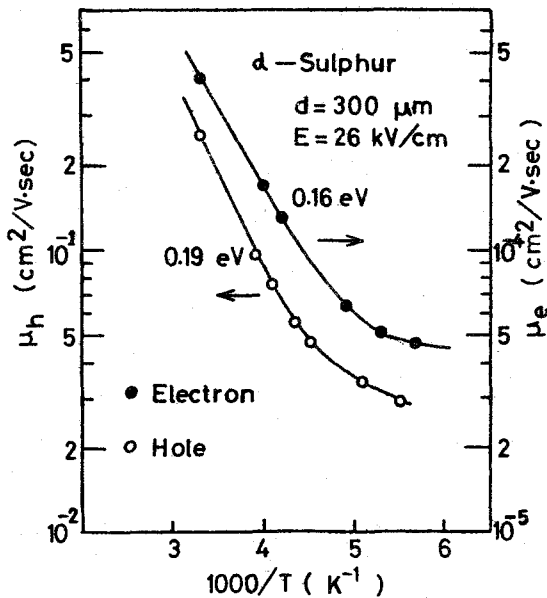


第 3.6 図 電子線照射によって誘起される電流および電荷波形の例 (a) 縦軸 0.02 V/div. , 横軸 0.5 msec/div. (i) 38 kV/cm (ii) 43 kV/cm (iii) 52 kV/cm 。(b) 縦軸 0.2 V/div. , 横軸 $10\ \mu\text{sec/div.}$ (i) 11 kV/cm , (ii) 13 kV/cm , (iii) 16 kV/cm

ンクロスコープで観測される α -硫黄の電子についての電流波形（図(a)）および正孔についての電荷波形（図(b)）の例である。図で示されるように、電界強度を増大していくと、電流波形の立下がり点および電荷波形の飽和点が時間の短いほうへ移動していくのが確かめられる。第3.7図は電子および正孔の電極間走行時間と、電界強度の逆数の関係を示す。図の直線の傾きから、試料厚さ d を用いて、移動度を求めると、常温では、電子および正



第3.7図 キャリア走行時間と電界強度の逆数の関係



第3.8図 キャリア移動度と絶対温度の逆数の関係

孔の移動度は、それぞれ 4.0×10^4 および $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、Spear 氏ら⁽¹⁾ が得たものとほとんど同じ結果が得られている。第3.8図は、ドリフト移動度の対数と、絶対温度の逆数の関係を示す。この図で示されるように、温度が $300 \sim 180 \text{ K}$ の間では、電子および正孔の移動度 $\mu_{e,h}$ は、 $\mu_{e,h}$

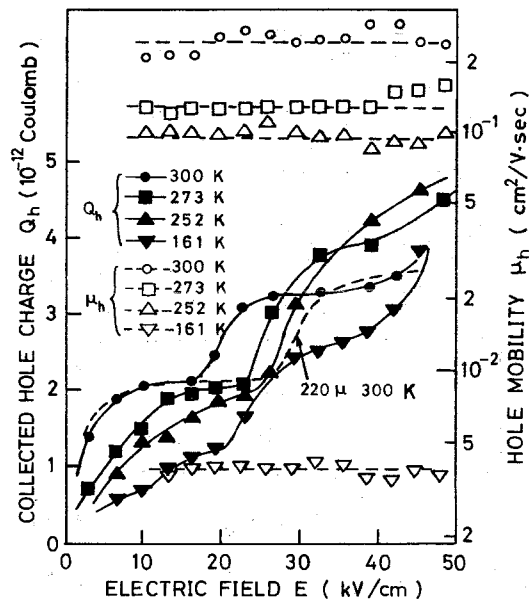
$\propto \exp(-\Delta E/kT)$ で表わされる熱活性過程を示している。実験値から得られる電子および正孔の活性化エネルギーは電界が 26 kV/cm のとき、それぞれ 0.16 eV および 0.19 eV になった。電界が 55 kV/cm になると、電子および正孔の活性化エネルギーはそれぞれ 0.10 eV および 0.11 eV になった。また温度が 220 K より低温側では同一電界で活性化エネルギーが電子、正孔とも減少していくのが第 3.8 図に示される。

< 3.4.2 > 誘起電荷量の電界強度依存性

第 3.9 図は、正孔の誘起電荷量 Q_h と電界強度 E の関係を示す。図で示されるように、電界がほぼ 9 kV/cm のとき、 Q_h の最初の飽和が見られる。この飽和はキャリアの Schubweg 効果を示しており、この図を理論的な Hecht 曲線すなわち (2.6.6) 式で与えられる

$t \geq T_h$ の飽和電荷量と電界強度の関係式を合わ

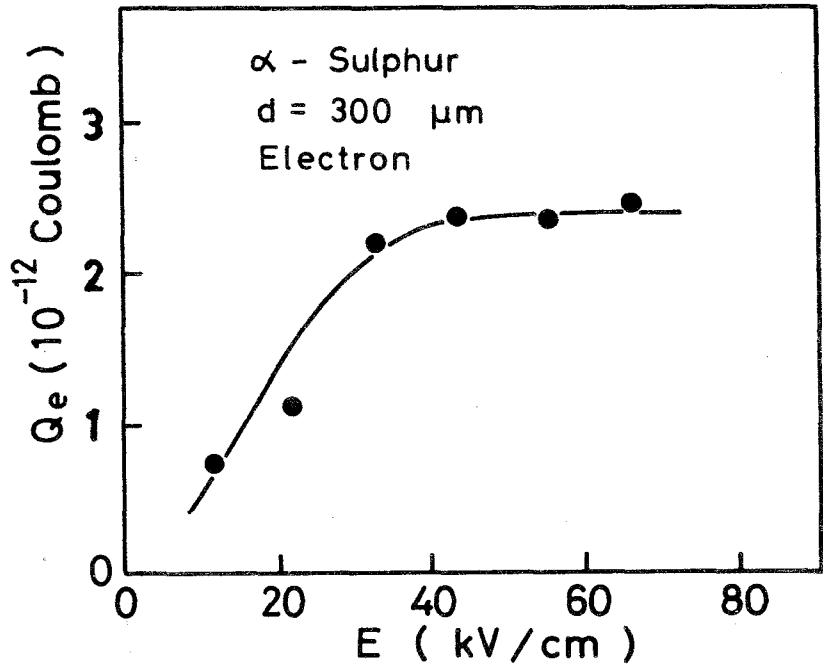
せることにより、単位電界あたりの飛程 $\mu_h \tau_h$ 値を評価することができる。この結果 $\mu_h \tau_h$ 値は $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ と得られ、300 K での正孔のドリフト移動度が $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と < 3.4.1 > 節で求められているから、正孔の寿命 τ_h が求められる。 τ_h はほぼ $15 \mu\text{sec}$ と求められた。第 3.9 図から、さ



第 3.9 図 正孔の電荷量の電界強度依存性

らに電界強度が増大すると、再び正孔の増大が起こり、第2飽和領域が現われるのが示される。この急増点が起こる電界強度は温度が 300 K のとき、18 kV/cm であり、温度が減少すると、この第2ステップの臨界電界強度は増大する。

第 3.10 図は、室温での電子誘起電荷量 Q_e の電界強度依存性を示す。電界が 10~65 kV/cm の範囲では、正孔の場合のような第2ステップは現われな



第 3.10 図 電子の電荷量の電界強度依存性

かった。図で示されるような Q_e の飽和は、Schubweg 効果を示しており、Hecht 曲線から電子の単位電界での飛程 $\mu_e \tau_e$ を求めることができる。第 3.10 図から $\mu_e \tau_e$ はほぼ $8.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ と求められ、 $\mu_e \approx 4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の結果を使って、電子の寿命 τ_e を 2.1 msec と求めた。

§ 3.5 検 討

室温での正孔の移動度 μ_h は $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、 $\mu_h \propto \exp(-\Delta E/kT)$ に従って μ_h は温度の減少とともに減少する。室温でのキャリア移動度の大きさと

上述のキャリア移動度の温度依存性から、正孔に対しては、トラップ制御形伝導機構の可能性が高い。トラップ制御形伝導の機構の場合、正孔の移動度は次の式によって与えられる。

$$\mu_h = \mu_L [1 + (N_t / N_v) \exp(\Delta E / kT)]^{-1} \quad (3.5.1)$$

ここで、 μ_L 、 N_t および N_v はそれぞれ lattice mobility、価電子帯の上端からのエネルギー深さ ΔE でのトラップの有効状態密度および価電子帯の上端での有効状態密度である。室温以下の温度領域では、

$$\mu_h \simeq \mu_L (N_v / N_t) \exp(-\Delta E / kT) \quad (3.5.2)$$

になる。lattice mobility μ_L は $\mu_L = a T^{-3/2}$ (a は定数) に従う。定数 a が決定されれば、エネルギー深さ 0.19 eV の位置でのトラップの状態密度が計算される。Spear 氏ら⁽¹⁾によると、 a は $4 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ deg K}^{3/2}$ になるとしており、この a の値と $\Delta E = 0.19 \text{ eV}$ を (3.5.2) 式に代入して、 N_t を計算すると、 N_t はほぼ $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ になった。

電子については、室温でのキャリア移動度が $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、さらに温度の減少とともに、移動度は正孔の場合と同様に減少していく。このことから、電子の移動過程は熱活性を含んだホッピング伝導が考えられ、定性的には、Spear 氏ら⁽¹⁾ による intermolecular hopping 機構と一致する。220 K 以下の低温では、電子、正孔とも活性化エネルギーが減少していく傾向にある。

第 3.9 図に於いて、正孔の電荷量の電界による最初の飽和の後、高電界側で正孔の電荷量の急増が起こり、且つ、温度の減少とともに、急増が起こる電界強度が、高電界側へシフトしていくのが見られる。高電界でキャリアが増加していく機構として、Poole-Frenkel 効果が考えられる⁽²⁰⁾が、単純な Poole-Frenkel 効果だけを考えるには、キャリア急増点での電界強度は低過ぎる。即ち、堅

く束縛された hole-electron pairs (Frenkel exciton) に対して, フリーキャリアを得るには極めて, 高電界が必要になってくる。筆者の α -硫黄に於いて得た第 2 ステップの臨界電界強度は, 18 ~ 30 kV/cm で, 電界による potential barrier の低減のみによってキャリア急増を説明するには, 多少無理があるように思われる。

電界と温度が決まれば, それらに依存する barrier 低減と conductive なキャリアの数が決まる。すなわち, 発生したエキシトンのうちどの程度が conductive なものになるか, あるいは nonconductive になるかは, そのときの温度と電界に強く依存する。⁽²¹⁾ ビーム照射後, ある電界, 温度でのエキシトンの数 n の時間変化は,

$$dn/dt = g - n/\tau_r - n/\tau_i \quad (3.5.3)$$

で与えられる。ここで g はビーム強度に比例する励起速度, $1/\tau_r$ はキャリアが nonconductive state に落ち込む割合で, $1/\tau_i$ は conductive になる割合である。定常状態では $dn/dt = 0$ である。エキシトンのうち conductive になる数は, n/τ_i になり, 量子効率 η は,

$$\eta = \frac{n/\tau_i}{g} = \frac{1}{1 + \tau_i/\tau_r} \quad (3.5.4)$$

によって与えられる。もし, ポテンシャルバリアが電界によって低減され, 熱活性過程によって, conductive なキャリアができるとするならば, $1/\tau_i$ は,

$$1/\tau_i = \nu e^{-\xi_t/kT} e^{e\Delta V/kT} \quad (3.5.5)$$

で与えられる。ここで $e\Delta V = (e^3 E/\pi\epsilon)^{1/2} = \beta E^{1/2}$, ν はキャリアの振動数, ξ_t は binding energy, ϵ は誘電率, E は電界である。(3.5.5) 式を (3.5.4) 式に代入すると, 量子効率 η は,

$$\eta = \left[1 + \frac{1}{\tau_r \nu} \exp \left(\frac{\xi_t - \beta E^{1/2}}{k T} \right) \right]^{-1} \quad (3.5.6)$$

になる。 α -硫黄の場合、 $\xi_t \approx 0.11$ eV にとり、 $\tau_r \nu \approx 1$ とすると、温度が 300 K のとき、(3.5.6) 式を第 3.9 図の実験結果の正孔数の急増領域にだいたい合わすことができ、温度が減少すると、この急増領域が高電界側へシフトしていくのがわかる。しかし温度が 300 K のとき、(3.5.6) 式から得られる飽和点（量子効率が 1）での電界強度は、第 3.9 図で見られる第 2 飽和点での電界に比べて、ほぼ 2.6 倍大きい。 $(\beta = (\frac{e^3}{\pi \epsilon})^{1/2} = 6.6 \times 10^{-23} \text{ Joule} \cdot \text{cm}^{1/2} \text{ V}^{-1/2})$ 。これは、ビーム照射側の電極近傍で、平均電界 (V/d) に比較して、数倍高い高電界領域が生じていることによるのかも知れない。第 2 ステップの立ち上がりを与える臨界の電界強度は、試料の厚さが 220 μm になると、300 μm に比べて、高電界側にシフトしているのが、第 3.9 図の破線で示される。そして第 2 ステップの電界領域で電流波形に周期的なスパイク発振が観測される⁽¹⁴⁾ことから、照射側電極近傍に局所的な高電界が生じていることが十分に考えられる。O' Dwyer 氏⁽²²⁾はブロッキング電極では、空間的にフリーキャリアがあれば、電界の場所的不平等が生ずることを述べ、試料の厚さが厚くなるほど、この不平等が顕著になると報告している。

(3.5.6) 式を第 3.9 図に fit させるに多少の問題点がある。問題点の一つは、第 3.9 図で見られる第 2 ステップの飽和領域のところで量子効率が 1 であるとは考えにくい。次に、電界強度が 30 kV/cm 以上では、温度が 252 K での発生正孔数が大きくなるということである。また同図で示されるように、電界が 50 kV/cm あたりから、第 3 ステップの立ち上がりが見られる。このことから、第 3.9 図の実験結果をそのまま (3.5.6) 式に fit させるには疑問が残るが、nonconductive state を一種類に限定せず、二種類以上考慮すれば、ある程度、上述の問題点は、改良されるかも知れない。尚測定電界範囲では、

正孔の移動度は、電界強度にほとんど依存しないで一定である。

第 3.10 図に於いて、電子の誘起電荷量 Q_e は 35 kV/cm 以上の電界ではほとんど飽和し、正孔の場合のような第 2 ステップ領域が観測されない。この理由は、はっきりわからないが、考えられる理由の一つに、発生した電子がトラップされずに、すべて電極上に集められるということであり、他の理由としては、第 2 ステップが現われる閾電界は、65 kV/cm 以上の高電界にあるのかも知れない。室温以上の高温域では、65 kV/cm の電界で、わづかに、第 2 ステップの電子の急増が起こる傾向にあることから、後者の可能性が高い。

§ 3・6 結 言

α -硫黄中のキャリア輸送および発生機構に関して得られた結果を要約すれば次のようである。

- (1) α -硫黄の電子および正孔の移動度はそれぞれ $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になった。
- (2) 電子および正孔の移動度の活性化エネルギーは電界強度が 26 kV/cm で、温度が 220 ~ 300 K の範囲で、それぞれ 0.16 eV および 0.19 eV になる。また電界が増加すると、活性化エネルギーは減少する。さらに一定の電界強度で、温度が 220 K より低い低温領域では、活性化エネルギーが徐々に減少していく傾向にある。
- (3) 誘起電荷量と電界の関係に於いて、2 つのステップが見られる。最初のステップはキャリアの Schubweg 効果で説明され、その Schubweg 曲線から、キャリア飛程 w と寿命 τ が求められる。電子、正孔の w および τ はそれぞれ、 $8.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ 、 $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ および 2.1 msec, 15 μsec になった。二つめのステップの立ち上がり点での電界強度は、低温になるほど、高電界側へシフトしていく。これは、定性的に Poole - Frenkel 効果で説明を試みた

が、完全にはそれを説明することができない。即ち、低温になると、第2ステップの急増点が高電界側にシフトするのは説明できるが、低温になる程飽和誘起電荷量が大きくなるという点が説明できない。

参 考 文 献

- (1) A.R. Adams & W.E. Spear ; J. Phys. Chem. Solids, **25**, 1113 (1964)
- (2) A. Many, M. Simhony & Y. Gruschkevitz ; J. Phys. Chem. Solids, **26**, 1925 (1965)
- (3) W.E. Spear & A.R. Adams ; J. Phys. Chem. Solids, **27**, 281 (1966)
- (4) D.J. Gibbons & W.E. Spear ; J. Phys. Chem. Solids, **27**, 1917 (1966)
- (5) J. Berkowitz & C. Lifshitz ; J. Chem. Phys., **48**, 4346 (1966)
- (6) P.K. Ghosh & W.E. Spear ; J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) **1**, 1347 (1968)
- (7) D.J. Gibbons & A.C. Papadakis ; J. Phys. Chem. Solids, **29**, 115 (1968)
- (8) R. Williams & F.S. Sinencio ; J. Chem. Phys., **52**, 3216 (1970)
- (9) R.J.F. Dalrymple & W.E. Spear ; J. Phys. Chem. Solids, 1071 (1972)
- (10) J.G. Basurto, F.S. Sinencio & J.S. Helman ; Phys. Rev. **B-6**, 3865 (1972) (1972)
- (11) R.A. Street, I.G. Austin & T.M. Searle ; J. Phys. C : Solid State Phys., **8**, 1293 (1975)
- (12) T. Holstein ; Ann Phys., **8**, 343 (1959)
- (13) J. Yamashita & T. Kurosawa ; J. Phys. Chem. Solids, **5**, 34 (1958)
- (14) K.K. Thornber & C.A. Mead ; J. Phys. Chem. Solids, **26**, 1489 (1965)
- (15) Y. Watanabe, N. Saito & Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Japan, **25**, 1081 (1968)
- (16) D.J. Gibbons ; Molecular Crystals & Liquid Crystals, **10**, 137 (1970)
- (17) I. Chen ; Phys. Rev. **B-2**, 1053 (1970)
- (18) K. Hayashi, Y. Watanabe & Y. Inuishi ; J. Phys. Soc. Japan, **32**, 866 (1972)
- (19) K. Hayashi, Y. Watanabe & Y. Inuishi ; Tech. Repts, Osaka Univ., **21**, 521 (1971)
- (20) J. Frenkel ; Phys. Rev., **54**, 647 (1938)
- (21) M.D. Tabak & P.J. Warter, Jr. ; Phys. Rev., **173**, 899 (1968)
- (22) J.J. O'Dwyer ; J. Appl. Phys., **39**, 4356 (1968)

第四章 低温液体の絶縁破壊遅れ

§ 4・1 緒 言

液体絶縁物の電気伝導とそれに続く絶縁破壊現象に関する研究は、電気工学の分野に於いて、極めて、重要な研究課題であり、その工業的な重要性のために、古くから研究され、種々の条件に於ける極めて豊富な量の実験結果が報告されている。(1)~(15) それにもかかわらず、それらの多くは、試料の種類、純度、成分そして実験条件などの違いにより、再現性に乏しく、統一的な理論に乗せるには、さらに多くの実験結果を必要としている。

液体の挙動や構造的解析が固体や気体に比べて、難点が多く、且つ純度の良い液体が得られにくいということで、それらの検討の立ち遅れが指摘されている。そこで研究者の目は、比較的純度の良いものが容易に得られ、比較的簡単な分子構造をもつ n -ヘキサンに向けられた。

1959年から、1960年にかけて、LeBlanc氏⁽¹⁶⁾、Chong & Inuishi氏⁽⁴⁾が紫外線パルスを用いて、始めて、 n -ヘキサン中のキャリア移動度を求めた。キャリアの種類を負イオンとして、移動度を $\sim 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めた。Chong & Inuishi氏は伝導キャリアが負イオンであるとしたのは移動度および粘度の温度依存性からWalden則が成り立つことによった。その後Gzowski氏⁽¹⁷⁾、Secker氏ら⁽¹⁸⁾、Gray氏ら⁽¹⁹⁾そしてBelmont氏ら⁽²⁰⁾は、X線パルスを用いて、あるいはTerlecki氏⁽²¹⁾ Brignell氏ら⁽²²⁾は紫外線パルスを用いて、Essex氏ら⁽²³⁾は電界放出によるTime of Flight法を用いて、 n -ヘキサンのキャリア移動度を $5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ の範囲で得ている。

Schmidt氏ら⁽¹²⁾⁽²⁴⁾は n -ヘキサンを十分にdegasし、純度を高くしていくと、移動度は $0.1 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と従来、得られている値より桁違いに大きくなることから、ion性伝導よりもむしろ電子性伝導を考える必要がある事

を示した。(第4.1図) このように試料の純度がキャリア移動過程に極めて大きく影響することが理解される。

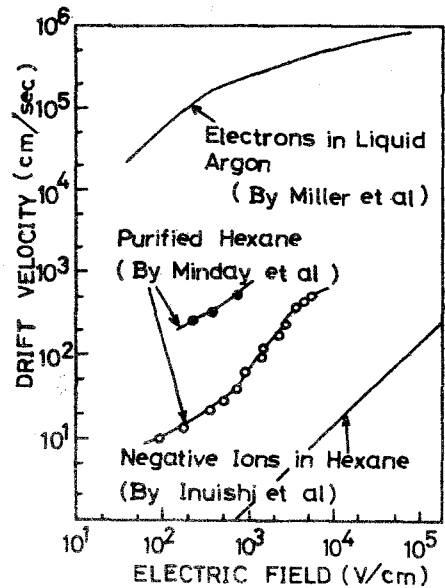
液体絶縁物の中で、最も純度の良いものとしてヘリウム、アルゴン、クリプトン窒素などの低温液体がある。これら低温液体は、液体の中で最も単純な分子構造をもち、比較的簡単に得られる材料であることから、それら液体中のドリフト速度および移動度が精力的に求められている^{(25)~(39)}

液体アルゴン、クリプトンおよびクセノンなどについては、 $100\sim 200\text{ V/cm}$

以下の低電界では、電子の移動度はそれぞれ $475, 1800$ および $2200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となり液体絶縁物としては、極めて大きな値を得ている。しかし液体 N_2, CO などについては、イオン移動度として $10^{-5}\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 程度を得ている⁽³⁹⁾ 液体アルゴンについて言えば、ドリフト速度が電界の1乗に比例して増大していたのが、 200 V/cm を越えると、電界の $1/2$ 乗に比例し、 10 kV/cm 以上の高電界では速度は徐々に飽和していくのが観測されている。また、クリプトン、クセノンについても同様の特性が得られている⁽³⁷⁾ この $v_d - E$ 特性は Cohen & Lekner 氏^{(40),(41)} によりホットエレクトロンの理論で説明を試みたが高電界域では、完全に説明することができない。

液体アルゴンに、 N_2 が⁽³⁵⁾ また液体アルゴン、クリプトン、クセノンに、 N_2 、炭化水素が混在した系の電子ドリフト速度の飽和値からのずれが実験的に明らかになり、また、非弾性衝突を考慮して定量的に説明されている⁽⁴²⁾

Schmidt 氏ら^{(43)~(46)} は、X線パルスを用いて、Time of Flight 法によ



第4.1図 n-ヘキサン中の電子のドリフト速度と電界強度の関係

り無極性の液体メタン，ネオペンタン，ネオヘキサン，あるいは有極性のエタンなどのドリフト速度，移動度を求めている。無極性の液体メタンの電子の移動度が 1 kV/cm 以下の低電界で $(450 \pm 50) \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求められ，高電界では上述の液体アルゴンと同様，ホットエレクトロン効果で説明されている。ネオペンタン，ネオヘキサンなども，ホットエレクトロン効果があらわれている。

有極性である液体エタンの電子速度は，電界が 60 kV/cm を越えると， $\log v_d - \log E$ の関係で電界の 1 乗に比例する直線からずれて，電界とともに増大していく。この説明に，Schmidt 氏らは，⁽⁴⁴⁾hopping 伝導の高電界に於ける非線形性でこれを説明した。

液体絶縁物の破壊電圧は液体中に含まれる空気，水分，塵埃あるいは電解質などの不純物によって，大きく影響を受け，しかもそれらを除去する方法が困難なため，液体の破壊現象の統一的な理論を得ることは極めてむづかしい。

Dakin 氏⁽⁴⁷⁾，Darveniza 氏⁽⁴⁸⁾ は気体中の電子の衝突電離機構を液体の破壊に応用し，あるいは，Sharbaugh 氏ら⁽⁴⁹⁾ Lewis 氏⁽⁵⁰⁾ は von Hippel 氏⁽⁵¹⁾ が提案した固体の破壊機構を液体に応用している。例えば，Lewis 氏はパラフィン系液体に於いて，密度の増加とともに破壊強度が増加することを実験的に確かめて，これが von Hippel 氏の固体の破壊理論を液体に拡張した場合の理論値に良く合うとした。

液体および電極が空気などの不純物気体を含有している場合は，この気体のため破壊電圧は，著しく低下することは容易に考えられる。ところが Sharbaugh 氏ら⁽⁴⁹⁾ Krasucki 氏ら⁽⁵²⁾ は電極および液体を十分に脱ガスしても破壊電圧は圧力に依存することを指摘した。即ち圧力を増加させると，破壊電圧は，増大するという実験結果を報告している。この説明に，Sharbaugh 氏らは，高電界中の伝導電流により，液体が蒸発し，泡を形成し泡内での破壊

が起こった後、液体全体の破壊に達するとした、いわゆる泡理論を発表した。

液体絶縁物の前駆破壊現象を光学的に観測している例として、Wright 氏ら⁽⁵³⁾、Thomas 氏⁽⁵⁴⁾によるシュリーレン法の実験がある。このシュリーレン法の特徴は絶縁物中のキャリア移動あるいは局部破壊に伴うわずかの密度変化をも屈折光によって、検出することができることで、絶縁破壊前駆でのキャリアの挙動を目でとらえられることである。Wright 氏ら⁽⁵³⁾はこの方法を用いて、n-ヘキサンの破壊前駆でのキャリア移動度を求め、 $3 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ の値を得ている。この値は、Inuishi 氏ら⁽⁴⁾のそれより1桁以上大きい。これは高電界領域では、negative ion から、解離した自由電子による電子移動を示唆するとした。

Thomas 氏らはレーザー・シュリーレン法を用いて、液体絶縁物中でストリーマーが進展していく過程を、光学的にとらえている。さらに、ストリーマーの先端が対向電極に近づいてくると、対向電極近傍で新たに局部破壊が起こり、ストリーマー側へ伸びていく様子をとらえている。

Swan 氏らは液体アルゴンなどの低温液体の絶縁破壊強度を球-球電極構成による平等電界で、求めている。例えば、白金を用いた電極で、液体アルゴン、酸素および窒素の破壊強度を、それぞれほぼ 1.0 MV/cm 、 2.0 MV/cm および 2.3 MV/cm と求めている。さらに電極の材質によって、それらの破壊強度はかなり違うことを報告している⁽⁵⁵⁾。

絶縁体に於ける絶縁破壊遅れに関する研究は、気体については、空気⁽⁵⁶⁾、 SF_6 ⁽⁵⁷⁾、液体についてはn-ヘキサン⁽⁵⁸⁾、固体については、マイカなどの高分子⁽⁵⁹⁾について為されているが、液体アルゴンなどの低温液体についての破壊遅れを測定している例はない。

本章では、ナノ秒領域で液体アルゴン、窒素などの破壊時間遅れについて測定し、破壊近傍でのキャリアの振舞いについて言及する。

§ 4.2 Lane プロット

直流破壊電圧より高い矩形波電圧が絶縁物に印加されると、絶縁物はある時間、遅れて破壊する。この破壊時間遅れ T は統計時間遅れ T_S と形成時間遅れ T_F の和になる。

(第 4.2 図) 統計時間遅れ T_S は絶縁体中に初電子が統計的に出現するまでの時間であり、形成時間

遅れ T_F は発生した初電子が局部破壊あるいは、全路破壊を起こすまでの時間として定義される。

時刻 $t = 0$ で絶縁物に直流破壊電圧より高い矩形波電圧を印加してから時間 t までに破壊が起こる確率を $P(t)$ とする。時間 t までに破壊が起こらず、その後 dt の時間の間に破壊が起こる確率 dP は

$$dP = (1 - P) u dt \quad (4.2.1)$$

ここで u は、単位時間あたり破壊が起こる確率である。 u が時間に依存しないとして、(4.2.1) 式を時間について、積分すると、 P は

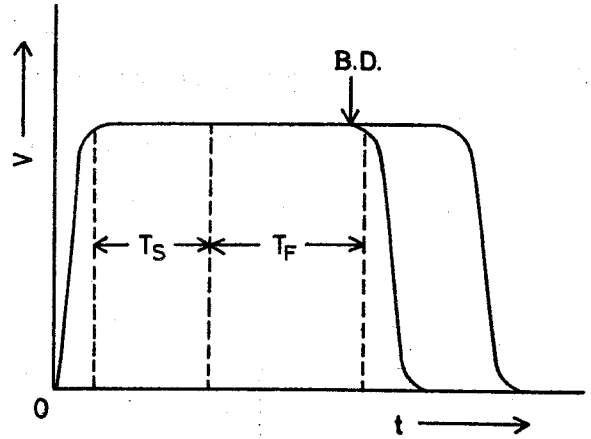
$$\left. \begin{aligned} P &= 1 - e^{-ut} \\ dP &= u e^{-ut} dt \end{aligned} \right\} \quad (4.2.2)$$

になる。矩形波を印加してから、時間 t までに、1 回も破壊が起こらない確率、即ち、破壊時間遅れが、 t よりも大きい確率を $p(t)$ とすれば

$$p(t) = 1 - P(t) = e^{-ut} \quad (4.2.3)$$

になる。従って、 N を破壊測定の総試験回数、 n を破壊時間遅れが t よりも大きい回数とすれば

$$\frac{n}{N} = p(t) = e^{-ut} \quad (4.2.4)$$



第 4.2 図 矩形波過電圧印加による絶縁破壊時間遅れ、 T_S : 統計時間遅れ、 T_F : 形成時間遅れ

になる。陰極付近に、単位時間あたり、 n_0 個の初電子が発生し、1 個の初電子が破壊にまで発達する確率を W とすれば $u = n_0 W$ になり、破壊が起こるための平均時間遅れ T_S は

$$T_S = \int_0^{\infty} t dP = \frac{1}{u} = \frac{1}{n_0 W} \quad (4.2.5)$$

になる。故に、(4.2.4) 式は

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{t}{T_S}\right) \quad (4.2.6)$$

になる。縦軸に $\log \frac{n}{N}$ 、横軸に t をとれば、傾きが $-\frac{1}{T_S}$ の直線になることから、 T_S が求められる⁽⁶⁰⁾。

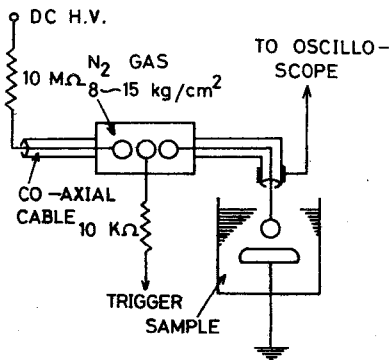
初電子発生後、破壊までに、形成時間遅れ T_F があるとすれば、 $p(t)$ は

$$p(t) = \frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{t - T_F}{T_S}\right) \quad (4.2.7)$$

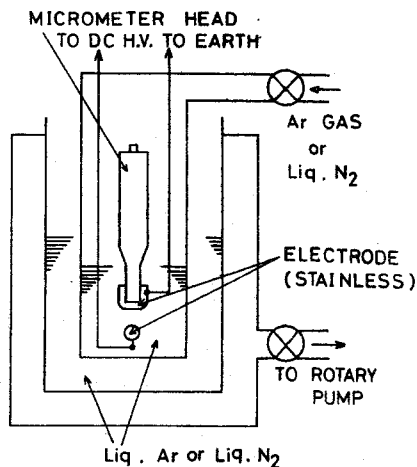
と書くことができる。(4.2.7) 式に於いて、 $\log \frac{n}{N} = 1$ になる点での時間 T をとれば、それが T_F になる。

§ 4.3 実験装置および方法

第 4.3 図はパルス幅 100 ナノ秒、電圧 0 ~ 25 kV の矩形波パルス発生装置を示す。高気圧窒素ガス中の三点ギャップの 1 極にトリガ電圧が印加されると、主電極間が放電し、遅延ケーブルの長さで決まる時間幅の高電圧パルスが発生する。パルス幅は本実験に於いて、すべて 100 ナノ秒に固定している。第 4.4 図は電極系を含む液体アルゴン、液体窒素の試料室で 2 重槽になっている。試料として、液体アルゴンを使用するときは、まづ内側のセルをロータリーポンプで 10^{-3} mm Hg 程度の真空にし、その後、純度 99.99% のアルゴンガスをつめる。外側のセルにあらかじめ液化しておいた液体アルゴンを入れ、それに極く少量の液体窒素を加えると、内側の高純度アルゴン



第 4.3 図 100 ナノ秒パルス発生装置の概略図



第 4.4 図 電極系の概略図

ガスは液化される。結局マイクロメータで、電極間距離 d がセットされた電極が内側の液化アルゴンに“じゃぶづけ”の状態となる。

試料として、液体窒素を使用するときは、内側と外側のセルに液体窒素を入れる。電極間隔 d は室温から、低温に温度を下げた場合に生ずる保持材の収縮による電極間の変化分を考慮に入れて、あらかじめ d に加えてセットした。

電極構成は、球-平板および針-平板である。球（直径 3mm）-平板電極の材質は、ステンレス鋼であり、実験を行なう前に、電極を、液体アルゴンあるいは、液体窒素に“じゃぶづけ”の状態に、20000 回程破壊させ、コンディショニングを行なった。その後、測定時には試料の液体を 1 回の破壊ごとに、取り換えた。針-平板電極のときの針の先端の曲率半径はほぼ $5 \mu\text{m}$ にそろえてあり、破壊のたびに針を取り換えた。

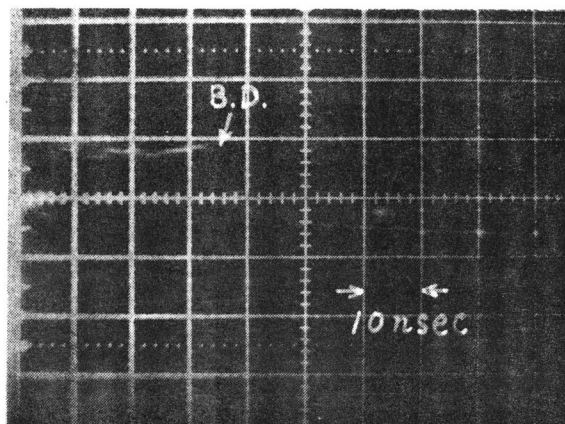
一般に絶縁物に破壊電圧以上の過電圧を印加したとき、破壊が起こるまでに、ある時間遅れが生ずる。電極間距離 d が一定の N 個の試料に、一定の過

電圧を印加したとき、電圧が印加されてから、時間 T までに、破壊されないものの個数を n とすれば、 n/N は (4.2.7) 式で表わされる。⁽⁶⁰⁾ (4.2.7) 式の T_S は統計時間遅れ、 T_F は形成時間遅れである。従って $\log n/N$ と T の関係いわゆる“Laue プロット”⁽⁶⁰⁾ を行なえば、 n/N が 1 になる時間から T_F がまた直線の傾きから T_S を求めることができる。

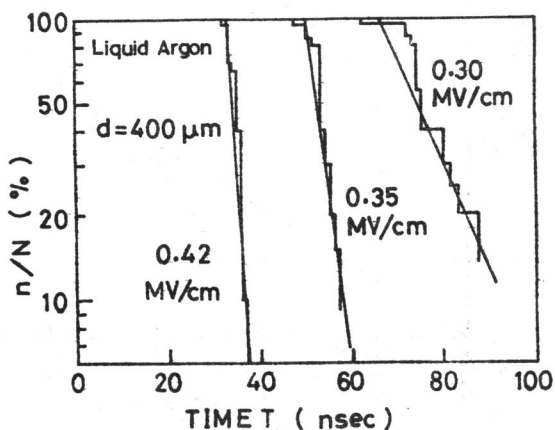
§ 4.4 実験結果および検討

< 4.4.1 > 液体アルゴンの絶縁破壊遅れ

第 4.5 図は電極間距離 d が 400 μm の球-平板電極構成の球側に正極性のパルス電圧を印加したときの液体アルゴンの破壊電圧波形の 1 例を示す。その破壊時間遅れから得られる液体アルゴンの Laue プロットの例を第 4.6 図に示す。(4.2.7) 式を使って、 T_S 、 T_F を求めると、電界 E ($E=V/d$, V : 印加電圧)

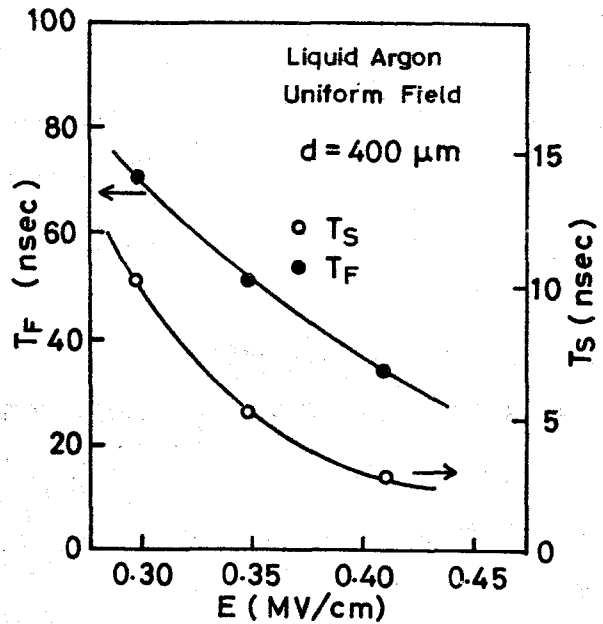


第 4.5 図 液体アルゴンに於ける、矩形波電圧印加後の破壊電圧波形の例
横軸 10nsec/div



第 4.6 図 液体アルゴンに於ける
平等電界での破壊の Laue プロット

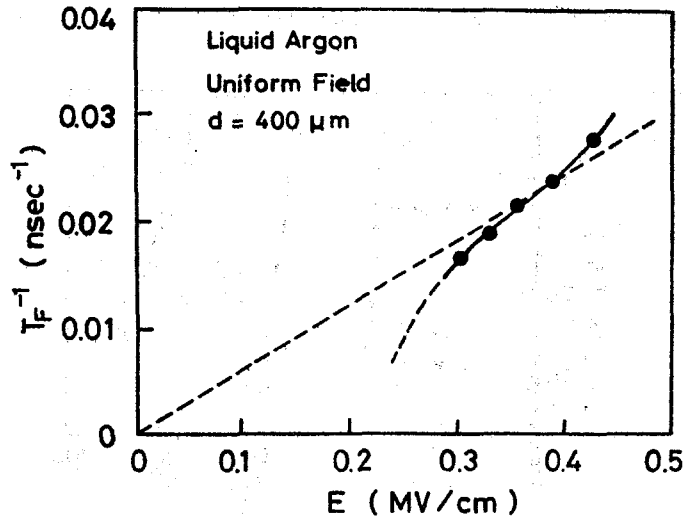
が 0.30 MV/cm のとき、 T_S および T_F はそれぞれ 12 nsec および 65 nsec になった。第 4.7 図に第 4.6 図から求めた平等電界での T_S 、 T_F の電界強度依存性を示す。 T_S 、 T_F とともに電界とともに大きく減少しているのが図からわかる。過電圧によって、電極近傍に電子が発生し、それらが電子なだれを起こしながら進展し、なだれが反対側電



第 4.7 図 液体アルゴンに於ける統計時間遅れ T_S および形成時間遅れ T_F の電界強度 E 依存性

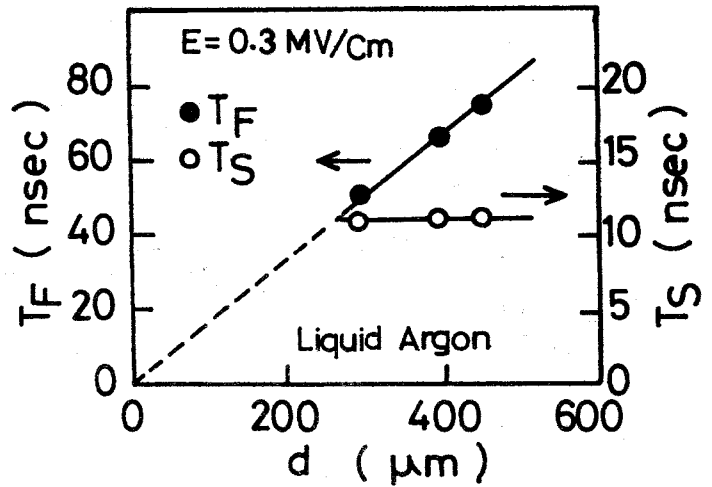
極に到達したとき、陽極から正ストリーマーが速い速度で陰極へ伝わり⁽⁶¹⁾破壊が完了する電子なだれ破壊を仮定すると、形成時間遅れ T_F は電極間走行時間に等しいと置くことができる。

第 4.8 図は球-平板電極系での形成時間遅れの逆数 T_F^{-1} と電界強度 E の関係を示す。図から明らかのように、 T_F^{-1} は E にほぼ比例している。また電界強度を 0.30 MV/cm に一定にして、電極間距離 d を変化させたときの T_S および T_F の変化を



第 4.8 図 液体アルゴンに於ける形成時間遅れの逆数 T_F^{-1} の電界強度 E 依存性

第4.9図に示す。図に示されるように d が増大すると、 T_F はほぼ d に比例して大きくなるが、 T_S は d にほとんど依存しないで一定である。第4.8、4.9図の T_F の E 、 d 依存性から、上述したように、液体アルゴン中では、電子なだれ破壊が起こり、 T_F は電極間走行時間に

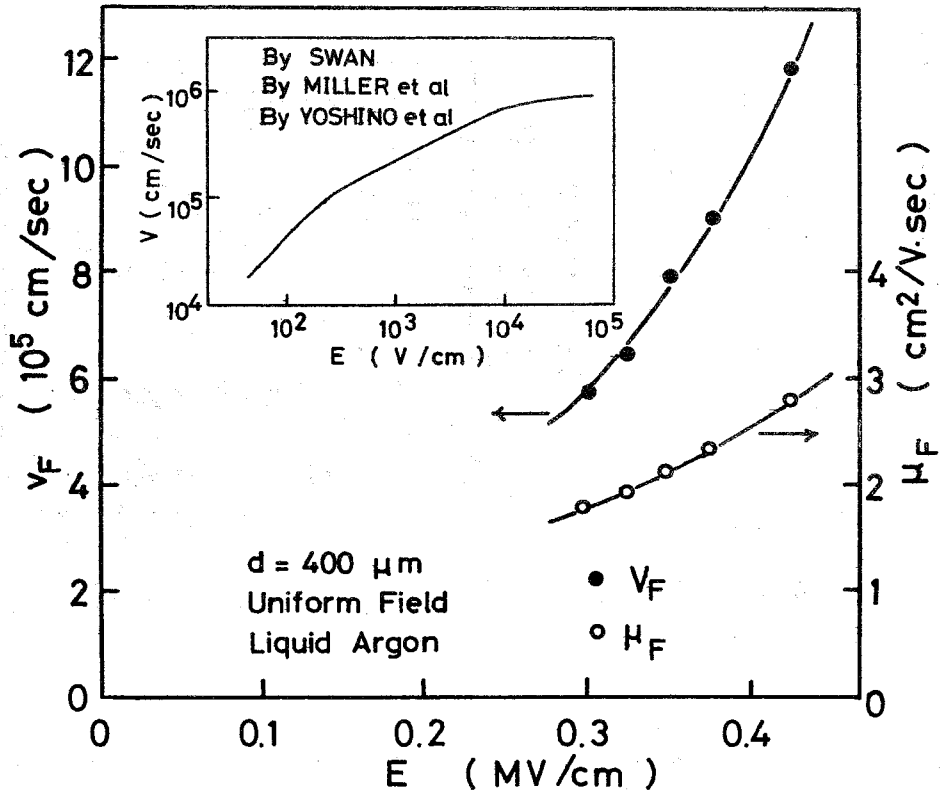


第4.9図 液体アルゴンに於ける破壊時間遅れ T_S 、 T_F の電極間距離 d 依存性

等しいと置くことができる。この電子なだれ破壊は単一電子なだれによるのか多重電子なだれによる破壊なのか現時点では明らかでないが、いずれにしても、陰極近傍で発生した電子がなだれを起こしながら陽極に達し、その直後極めて短時間内に破壊が完了するものと思われる。電極間走行時間が決定されると、電子のドリフト速度 v_F および移動度 μ_F は次式によって求められる。

$$\left. \begin{aligned} v_F &= d/T_F \\ \mu_F &= d/(T_F E) \end{aligned} \right\} \quad (4.4.1)$$

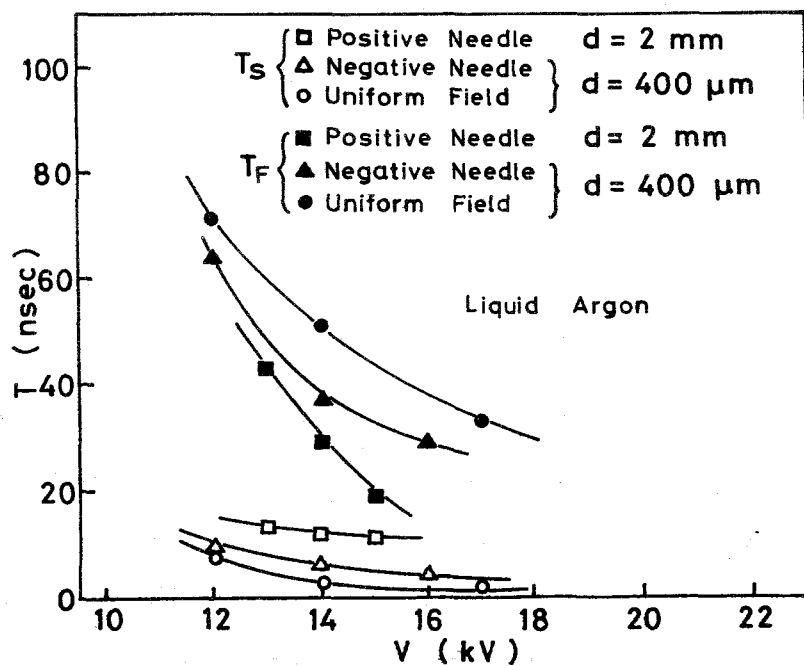
第4.10図は(4.4.1)式を用いて得られた v_F および μ_F の電界強度依存性を示す。図から v_F 、 μ_F は電界とともに増大しているのがわかる。液体アルゴンなどでは電界強度を上げていくと、高電界で電子のドリフト速度が飽和することが知られている⁽³⁶⁾、⁽³⁷⁾ (第4.10図の枠の中に示されるデータ⁽³⁷⁾を参照)ところが第4.10図に、示されるように、0.30 MV/cm 以上の高電界では、 v_F および μ_F は電界とともに増大している。Yoshino 氏らは液体アルゴンにメタンなどの分子性不純物を混入させると、0.10 MV/cm 附近の電界強度で、飽和速度が、再び増大することを実験的に確かめている⁽⁴²⁾。



第4.10図 液体アルゴンに於ける電子のドリフト速度 v_F および移動度 μ_F の電界強度 E 依存性

この現象は、液体アルゴン中のホットエレクトロンが分子性不純物との非弾性衝突によって、効率よくエネルギーを失ない、電子は十分に冷却され、そのためにドリフト速度はホットエレクトロン特有の飽和値からずれて、電界とともに、再び増大していくとして説明されている。第4.10図に示されるように、 v_F 、 μ_F が E とともに、増大するのは、定性的には、同様に電子温度の非弾性散乱による冷却で説明されると考えることができるが、この非弾性衝突が電子と不純物間との衝突によるものなのか、あるいは、電子とアルゴン原子そのものとの衝突なのか今のところ明らかでない。しかし 0.30 MV/cm ぐらいになると、電子エネルギーが液体アルゴンのイオン化エネルギー程度になっているので、後者の可能性が高い。

第4.11図は球-平板電極構成および針-平板電極構成の針側に正極性（正針）および負極性の電圧（負針）を印加した場合の Laue プロットから得られる T_S , T_F の電圧依存性を示す。図で示されるように負針の場合は球-平板電極の平等電界の場合と比較的よく似ているが正針の場合は，破壊電圧ははるかに低く，電極間隔を5倍程度にして，負針および平等のときの破壊電圧とはじめて同じ程度になる。同図から T_F は印加電圧の増大とともにかなり大きく，減少しているが， T_S については，印加電圧の立ち上がり時間が2~3 nsec なので，誤差が大きく厳密な議論はできないが印加電圧によって多少は減少している。特に正針の場合，負針，平等に比べて， T_F の減少の割合が大きく，平均電界強度が75 kV/cmのとき， d/T_F で評価したドリフト速度は 10^7 cm/sec ぐらいになり，負針および平等電界のそれより1桁近く大きい。これは電子のドリフト速度としては早すぎ，従って正針の場合は，正ストリーマーの進展の可能性が考えられる。しかし，ガス相の正ストリー



第4.11図 液体アルゴンに於ける破壊時間遅れ T_S , T_F の電圧 V 依存性

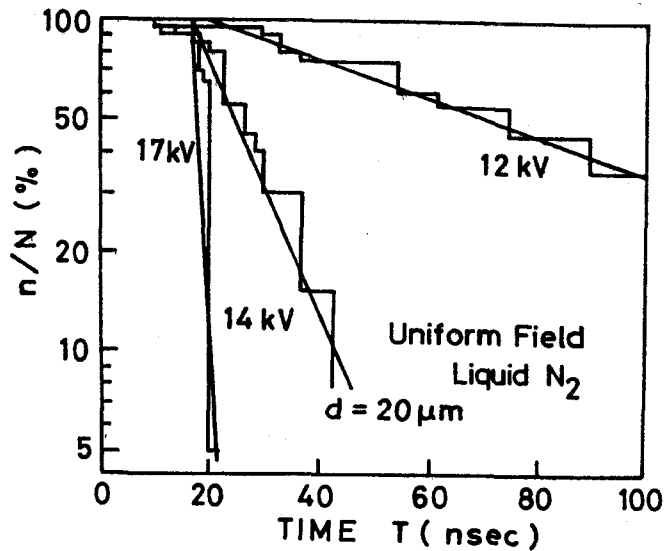
マーの進展速度と比べると、多少速度が小さい⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾。負針の場合が平等電界の場合の結果と似ているのは、注入電子の作る空間電荷による針先端電界の緩和にもとづくものと思われる。

< 4.4.2 > 液体窒素の絶縁破壊遅れ

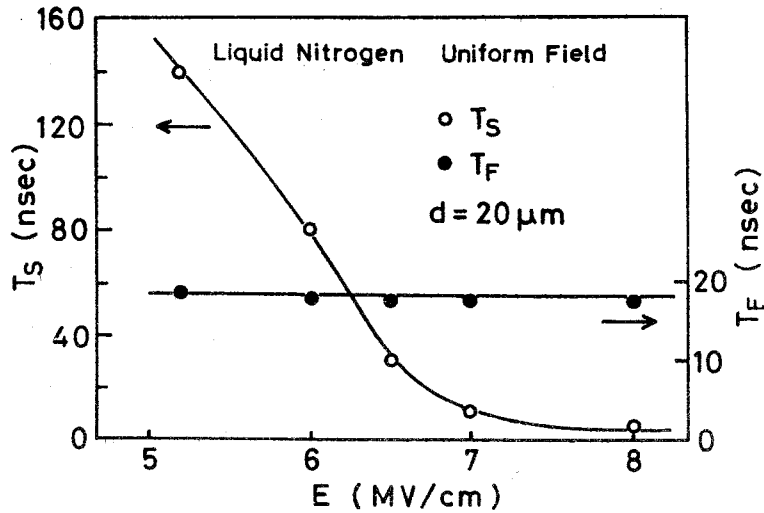
球-平板電極を用いた平等電界に於ける液体窒素(77 K)の Laue プロットを第 4.12 図に示す。Laue プロットが完全に 1本の直線であらわされるのか、あるいは、2段になっているのか厳密には、はっきりしないが、一応直線で近似でき、

(4.2.7)式から T_S , T_F を評価することができる。

電界強度が 6.0 MV/cm のとき、 T_S および T_F はそれぞれ 80 nsec および 18 nsec になった。第 4.13 図は、 T_S , T_F の電界強度依存性を示す。図からわかるように T_S は E の増大とともに、極めて大きく減少するが、 T_F は E によってほとんど変化しないで、 18 nsec ぐらいである。この T_F が電子の電極間走行時間に等しいと仮定して、液体窒素中の電子のドリフト速度および移動度を計算すると電界が 6.5 MV/cm で $1.1 \times 10^5 \text{ cm/sec}$ および $1.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になる。この液体窒素中の電子のドリフト速度は液体アルゴンのそれに比べて、1桁以上小さく、音波の伝播速度に近い。しかし第 4.14 図に示されるように、電界強度を 6.0 MV/cm 一定に保って、電極間距離 d

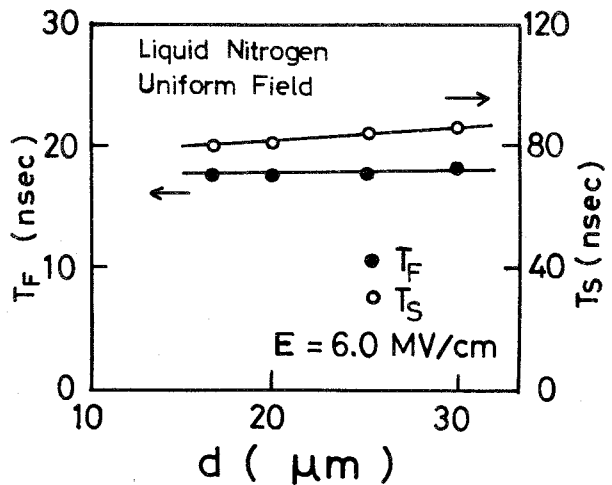


第 4.12 図 液体窒素における平等電界での破壊の Laue プロット



第4.13図 液体窒素における統計時間遅れ T_S および形成時間遅れ T_F の電界強度 E 依存性

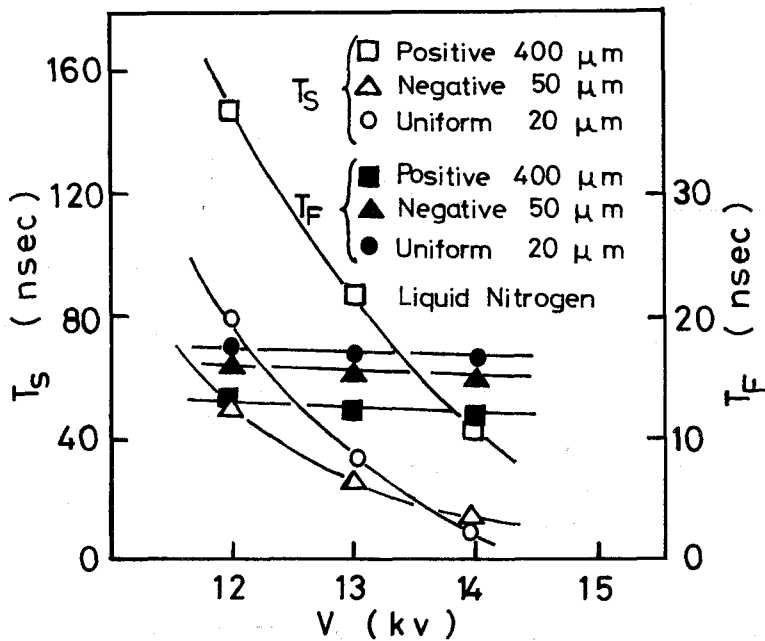
を変えても、 T_F は、ほとんど変化しないことから、 T_F を安易に電子の電極間走行時間と決めつけるのは多少危険で、液体窒素中では、液体アルゴンの場合のようになだれ破壊が起こっているとは認め難い。この理由は現在のところ明らかでないが、液体窒素中の電子移動度が小さく⁽³⁸⁾、且つ窒素分子の振動エネルギーの自由度をもつため、電界から、液体窒素中の電子へのエネルギー注入が充分に行なわれないからであろう。Loveland 氏ら⁽³⁸⁾は電子線パルスによる Time of Flight 法を用いて 100 kV/cm 以下の低電界領域で液体窒素中の電子のドリフト移動度をほぼ $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求めており、著者らの高電界領域での見掛けの移動度は彼らのそれより、1桁以上大きい。しかしこのよう



第4.14図 液体窒素における統計時間遅れ T_S および形成時間遅れ T_F の電極間距離 d 依存性

な液体窒素に直流破壊電圧より極めて大きい過電圧を印加した場合は、なだれを起こす可能性もある。一方 < 4.4.1 > 節で述べた液体アルゴン中では、電子は比較的大きい移動度を有しているため、電子は電界からエネルギーを十分に貰って、容易に高エネルギーに達し、そして、それらはなだれを起こしながら対向電極へ到達し得る。尚統計時間遅れ T_S についても第 4.14 図に示されるように、一定の電界強度の下では、電極間距離に依存しない。

第 4.15 図は平等および不平等電界（針先端の曲率半径 $5 \mu\text{m}$ ）での印加電圧と T_S , T_F の関係を示す。 T_F については、不平等電界でも、平等電界と同様、印加電圧にほとんど依存しないでほぼ 15 nsec になるが、 T_S については第 4.15 図に示されるように、液体アルゴンの場合以上に、著しい極性効果がある。針-平板電極構成に於いて、正針で電極間隔 $400 \mu\text{m}$ の場合と負針で電極間隔 $50 \mu\text{m}$ の場合とでどちらも T_S にそう大きな差はなく、同じぐらいの T_S を得るのに正針と負針で電極間距離 d に 1 桁程の差がある。 d を一



第 4.15 図 液体窒素に於ける統計時間遅れ T_S および形成時間遅れ T_F の電圧 V 依存性

定にすると正針の破壊電圧は、負針のそれに比べて、ほぼ1桁小さくなる。液体アルゴンに於いても、正針と負針の間に、ある程度の極性効果が見られたが、液体窒素に於いてはこのようにさらに顕著な極性効果が認められた。即ち、針に負電圧が印加されると、針先端から、大量の電子が注入され、それらの注入電子が空間電荷を形成し、針先端の電界強度を緩和する。従って球-平板電極の特性に近くなる。事実、負針と球-平板電極を比較すると、第4.15図に示されるように、同じ印加電圧で、電極間距離もそう大きく違わないのに、同程度の大きさの T_S が得られる。このことから負針の場合は、注入電子による針先端の電界緩和の効果が顕著に効いて平等電界のときの特性に近づくのが理解される。

破壊時間遅れは、電極の構成、極性に関係なく液体窒素に於いては統計時間遅れが支配的で液体アルゴンに於いては形成時間遅れが支配的である。例えば第4.11図では、液体アルゴンでの正針の T_F は電界に大きく依存している。しかし液体窒素では第4.15図に示されるようにそれは電界にほとんど依存しない。またバブル機構による破壊の可能性も液体窒素の場合は否定できない。

球-平板電極系に於いて、同一の破壊時間遅れ T ($T \equiv T_S + T_F$) となる液体アルゴンと液体窒素の絶縁破壊強度を比較すると、破壊強度に極めて大きな差があることが認められる。例えば平等電界に於いて $T \equiv T_S + T_F = 50$ nsec を例にとると、液体アルゴンの破壊強度は 0.35 MV/cm で、液体窒素のそれは、 6.4 MV/cm である。これらのことは、液体アルゴンと液体窒素とでは、破壊機構が異なっていることを示している。前にも述べたが液体アルゴンに於いてはキャリア移動度が大きく、電子は電界からエネルギーを貰って、ホットになり、電子なだれを起こしやすい。従って、形成時間遅れの、電界および d 依存性に現われたように電子なだれを起こさせる。液体窒素では、それに対して、キャリア移動度は小さく、窒素分子は振動の内部

自由度をもつので、電子はなかなかホットになれず、電子のエネルギーがなだれを起こすにいたらない。従って液体アルゴンに比べて、液体窒素では、破壊電界が高くなり、また、電子なだれ破壊が認められず、むしろバブル機構など、他の機構による破壊が生じていると考えられる。

§ 4.5 結 言

アルゴン、窒素などの低温液体に 100 ナノ秒の矩形波過電圧を印加し、それらの破壊時間遅れを測定することによって、得られる Laue プロットから、次の結果が得られた。

- (1) 電界強度が 0.30 MV/cm (電極間距離 $400 \mu\text{m}$) の平等電界での液体アルゴンの統計時間遅れ (T_S) および形成時間遅れ (T_F) はそれぞれ 12 nsec および 65 nsec になり、 6.0 MV/cm (電極間距離 $20 \mu\text{m}$) の液体窒素では、それぞれ 80 nsec および 18 nsec になった。
- (2) 液体アルゴンに於いては、 T_F は電界および電極間距離に依存し電子なだれによる電子増倍が起こっていることがわかった。
- (3) 液体アルゴンに於いて得られた T_F を電子の電極間走行時間に等しいと置くことによって得られる電子のドリフト速度および移動度はそれぞれ電界とともに増大している。電界強度が 0.4 MV/cm のとき、キャリアのドリフト速度は 10^7 cm/sec のオーダーである。
- (4) 非対称電極のとき液体アルゴン、液体窒素共に著しい極性効果がある。正針 (針側に正電圧を印加) と負針 (針側に負電圧を印加) の間で、同じ破壊時間遅れ T ($T \equiv T_S + T_F$) を得るには、正針に比べて、負針では、はるかに高い電界が必要である。例えば液体窒素に例をとると、 T として 30 nsec を得るのに、印加電圧を電極間距離で除した平均電界強度は正針では 0.38 MV/cm に対して、負針では 7.5 MV/cm になる。
- (5) 平等電界に於いて T が 50 nsec のとき液体アルゴンの破壊強度は 0.35

MV/cm で液体窒素のそれは 6.4 MV/cm であり，両者の破壊強度に極めて大きな違いがあることが示された。

- (6) 液体アルゴンの破壊時間遅れは主に形成時間遅れによって支配され，液体窒素では，統計時間遅れによって支配されるのがわかった。
- (7) 液体窒素の破壊機構は電子なだれでなく，他の機構が考えられる。

参 考 文 献

- (1) T.J. Lewis ; J. Appl. Phys., **27**, 645 (1956)
- (2) P.K. Watson & A.H. Sharbaugh ; Electrochem. Soc., **107**, 516 (1960)
- (3) R.W. Crowe ; J. Appl. Phys., **27**, 156 (1956)
- (4) P. Chong & Y. Inuishi ; Tech. Repts. Osaka Univ., **10**, 545 (1960)
- (5) D.W. Swan & T.J. Lewis ; Proc. Phys. Soc., **78**, 448 (1961)
- (6) K.C. Kao & J.B. Higham ; J. Electrochem. Soc., **108**, 522 (1961)
- (7) D.W. Swan ; Brit. J. Appl. Phys., **13**, 208 (1962)
- (8) A. Nosseir & R. Hawley ; Brit. J. Appl. Phys., **16**, 1633 (1965)
- (9) I.S. Stekol'nikov & V. Ya Ushakov ; Soviet Phys.—Tech. Phys., **10**, 1307 (1965)
- (10) I.P. Kuzhekin ; Soviet Phys.—Tech. Phys., **11**, 245 (1966)
- (11) W.F. Schmidt & A.O. Allen ; J. Phys. Chem., **72**, 3730 (1968)
- (12) R.M. Minday, L.D. Schmidt & H.T. Davis ; J. Chem. Phys., **50**, 1473 (1969)
- (13) W.F. Schmidt & A.O. Allen ; J. Chem. Phys., **52**, 4788 (1970)
- (14) Y. Murooka & Y. Toriyama ; J. Appl. Phys., **45**, 1707 (1974)
- (15) J.P. Dodelet, K. Shinsaka & G.R. Freeman ; J. Chem. Phys., **63**, 2765 (1975)
- (16) O.H. LeBlanc ; J. Chem. Phys., **30**, 1443 (1959)
- (17) O. Gzowski ; Nature, **194**, 173 (1962)
- (18) P.E. Secker & T.J. Lewis ; Brit. J. Appl. Phys., **16**, 1649 (1965)
- (19) E. Gray & T.J. Lewis ; Brit. J. Appl. Phys., (J. Phys. D) **2**, 93 (1969)
- (20) M.R. Belmont & P.E. Secker ; J. Phys. D : Appl. Phys., **5**, 2212 (1972)
- (21) J. Terlecki ; Nature, **194**, 172 (1962)
- (22) J.E. Brignell & A. Buttle ; J. Phys. D : Appl. Phys., **4**, 1560 (1971)
- (23) V. Essex & P.E. Secker ; Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) **1**, 63 (1968)
- (24) R.M. Minday, L.D. Schmidt & H.T. Davis ; J. Chem. Phys., **54**, 3112 (1971)
- (25) L. Meyer, H.T. Davis, S.A. Rice & R.J. Donnelly ; Phys. Rev., **126**, 1927 (1962)
- (26) G. Careri, S. Cunsolo & M.V. Missoni ; Phys. Rev. **A-136**, 311 (1964)
- (27) G. Careri, S. Cunsolo & P. Mazzoldi ; Phys. Rev., **A-136**, 303 (1964)
- (28) B.L. Henson ; Phys. Rev., **A-135**, 1002 (1964)
- (29) L. Bruschi, P. Mazzoldi & M. Santini ; Phys. Rev. Lett., **17**, 292 (1966)
- (30) H. Schnyders, S.A. Rice & L. Meyer ; Phys. Rev., **150**, 127 (1966)
- (31) B. Halpern, J. Lekner, S.A. Rice & R. Gomer ; Phys. Rev., **156**, 351 (1967)

- (32) L. Bruschi, P. Mazzoldi & M. Santini ; Phys. Rev., **167**, 203 (1968)
- (33) M. Silver, P. Kumbhare, P. Smejtek & D.G. Onn ; J. Chem. Phys., **52**, 5195 (1970)
- (34) B. Brody ; Phys. Rev., **B-11**, 170 (1975)
- (35) D.W. Swan ; Nature, **196**, 977 (1962)
- (36) D.W. Swan ; Proc. Phys. Soc., **83**, 659 (1964)
- (37) L.S. Miller, S. Howe & W.E. Spear ; Phys. Rev., **166**, 871 (1968)
- (38) R.J. Loveland, P.G. LeComber & W.E. Spear ; Phys. Rev., **B-6**, 3121 (1972)
- (39) P.G. LeComber, R.J. Loveland & W.E. Spear ; Phys. Rev., **B-11**, 3124 (1975)
- (40) J. Lekner ; Phys. Rev., **158**, 130 (1967)
- (41) M.H. Cohen & J. Lekner ; Phys. Rev., **158**, 305 (1967)
- (42) K. Yoshino, U. Sowada & W.F. Schmidt ; Phys. Rev., **A-14**, 438 (1976)
- (43) W.F. Schmidt & G. Bakale ; Chem. Phys. Lett., **17**, 617 (1972)
- (44) G. Bakale & W.F. Schmidt ; Chem. Phys. Lett., **22**, 164 (1973)
- (45) W.F. Schmidt, G. Bakale & U. Sowada ; J. Chem. Phys., **61**, 5275 (1974)
- (46) 吉野, U. Sowada, W.F. Schmidt ; 電学誌 **97-A**, 355 (1977)
- (47) T.W. Dakin & D. Berg ; Nature, Lond., **184**, 120 (1959)
- (48) M. Darveniza ; Nature, **200**, 558 (1963)
- (49) A.H. Sharbaugh & P.K. Watson ; Progress in Dielectrics, **4**, 199 (1962)
- (50) T.J. Lewis ; J. Appl. Phys., **27**, 645 (1956)
- (51) A. von Hippel ; J. Appl. Phys. **8**, 815 (1937)
- (52) Z. Krasucki ; Proc. Roy. Soc., **A-294**, 393 (1966)
- (53) W.G. Chadband & G.T. Wright ; Brit. J. Appl. Phys., **16**, 305 (1965)
- (54) W.R.L. Thomas, *1974 Annual Report, Conf. Elect. Insulation & Dielectric Phenomena, NAS, Washington, D.C.* (1974)
- (55) D.W. Swan & T.J. Lewis ; J. Electrochem. Soc., **107**, 180 (1960)
- (56) R.C. Fletcher ; Phys. Rev., **76**, 1501 (1949)
- (57) D.F. Binns & C.L. Dargan ; Brit. J. Appl. Phys., **16**, 181 (1965)
- (58) P. Felsenthal ; J. Appl. Phys., **37**, 3713 (1966)
- (59) 有井, 木谷, 犬石 ; 電学誌 **93-A**, 313 (1973)
- (60) M. von Laue ; Ann d. Physik Lpz., **76**, 261 (1925)
- (61) G.G. Hudson & L.B. Loeb ; Phys. Rev., **123**, 29 (1961)
- (62) C.W. Smith, K.C. Kao & J.H. Calderwood ; Nature, **210**, 192 (1966)

第五章 工 学 的 応 用

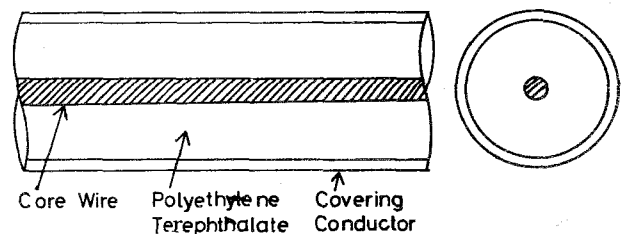
近年直流高電圧送電および超々高圧送電が実現されようとしているなかで、最も、大きな問題として、取り上げられるのは、絶縁ケーブル中の心線側近傍に発生する空間電荷の影響がある。この空間電荷の存在によって、電極からのキャリア注入を容易にし、あるいはそれが逆にキャリア注入を抑える働きをすることもある。高密度の空間電荷の発生によって、つくられる高電界によって、局部破壊が起こり得る可能性もあり、これはトリーの発生とその進展に密接に関係してくるのは当然である。

Bradwell氏ら⁽¹⁾は、ポリエチレン(PE)に直流電圧を印加した(prestress)後、直流と同極性あるいは、逆極性のインパルス電圧を印加し、その破壊電圧値を測定している。直流電圧と同極性のインパルス電圧を印加した場合はPEにインパルス電圧のみを印加した場合より、破壊電圧は上昇しており、逆極性のインパルス電圧を印加した場合は、著しく破壊電圧は減少している。即ち、空間電荷が電極の極性に対して、homoになるかheteroになるかで、破壊値は極めて大きく違うということを示している。高田氏らの実験によると、⁽²⁾ PEの表面に、コロナ帯電された電荷は、容易に表面から、PE中に、注入されることが知られている。またDavies氏によるPE中のキャリア移動度の測定から、移動度の値が極めて、小さいという結果を得ており、PE中のキャリアの飛程は極めて小さいものと予想される。このキャリア飛程は当然キャリア寿命に関係してくるが、筆者によるPEの電子線誘起伝導の測定からキャリア寿命は恐らく、 $0.1 \mu\text{sec}$ かあるいはそれ以下であると予想される。⁽³⁾ 従ってPE中のキャリア飛程は、キャリア移動度 μ を $10^{-8} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 、寿命 τ を $0.1 \mu\text{sec}$ と見積ると、電界強度 $1 \text{MV}/\text{cm}$ で 10^{-9}cm になり、飛程は極めて小さなものになる。このようにPEに直流電圧を印加したとき、一担電荷がPE中に注入されると、キャリア飛程が小さいために、電極近傍に容易に空間電荷が形成されるのが明らかである。絶縁物としてPEを用いた直流送電ケーブルに於いては、このhomo-space-chargeはむしろ心線からのキャリア注入を抑え、破壊電圧を上昇

させる働きをするが、直流電圧の極性反転あるいは、逆極性の雷サージが侵入すれば、homo-space-charge が一転して、hetero-space-charge になり、かなり低い電圧で破壊することが予想される。

絶縁破壊強度の低下に対する空間電荷の悪影響を防止するために、一つは、空間電荷そのものを形成しないように、電極からのキャリア注入を極力抑えるということと、もう一つはたとえキャリア注入が起こっても、短時間内に拡散あるいは移動によって、高密度の空間電荷が形成されないようにするということである。ポリエチレンテレフタレート (PET) の表面に帯電された電荷は、表面から bulk 中へのキャリア注入は容易に起こらないが、⁽²⁾ 一旦バルクに注入されると、キャリア飛程がかなり大きく、単位電界で、それはほぼ $10^{-9} \text{cm}^2/\text{V}$ で、 $1 \text{MV}/\text{cm}$ の高電界では、ほぼ $10 \mu\text{m}$ の距離を走行することができる。⁽⁴⁾ 従って PE に比べて PET に於いては、電極近傍での空間電荷の影響はかなり緩和される。そこで、第 5.1 図に

示されるように、PE の代りに PET を用いたポリエチレンテレフタレートケーブルを直流高圧送電用ケーブルとして使用すれば、心線からのキャリア注入はポリエチレンケーブルに比べてかなり抑えら



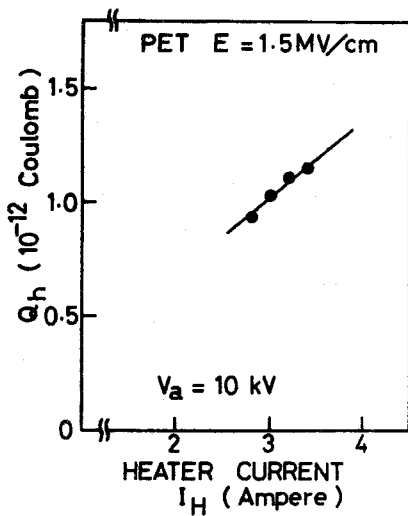
第 5.1 図 模擬ポリエチレンテレフタレートケーブル

れ、また、たとえ心線から局部的にキャリア注入が起こっても、キャリア飛程が大きいため、心線近傍での高密度な空間電荷の発生がかなり、防止できる。

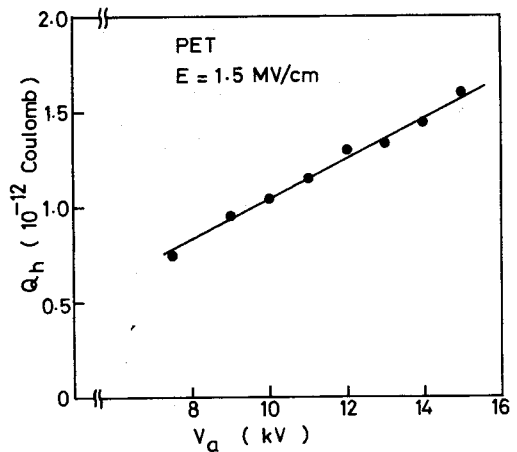
PET の比誘電率は 3.0 程で、PE のそれに比べて、そう大きな違いは無い。絶縁耐力は PE に比べて、PET の方が、かなり大きく、機械的な引張り強さも PET の方が、1 桁程大きい。実際にポリエチレンテレフタレートケーブルを量産的に製造することが可能かどうか問題である。PET の融点は 140°C 程度で、PE に比べて、 $10\sim 20^\circ\text{C}$ 程軟化温度が高い。そこで、ポリエチレンテレフタレートケーブルを量産的に、製造することは必ずしも容易では無からうが、この問題点を製造工程で改良することができ、ポリエチレンケーブルを

ポリエチレンテレフタレートケーブルにとって代れば上述の理由から、絶縁設計上、非常に有利になる。

高分子絶縁物の中で、PETのキャリアの量子効率は何れに大きく、 1MV/cm 以上の高電界領域ではキャリアの量子効率は電界に依らず一定である。⁽⁵⁾この量子効率の飽和領域のところではPETを電子線の線量計として応用することが可能である。第5.2図は電界が 1.5MV/cm での正孔の誘起電荷量 Q_h と電子ビームのヒータ電流 I_H の関係を示す。図に示されるように、 Q_h は I_H にほぼ比例して増大している。



第5.2図 正孔電荷量と電子線のヒーター電流の関係。



第5.3図 正孔電荷量と電子線の加速電圧の関係。

第5.3図は電界が 1.5MV/cm での Q_h と電子ビームの加速電圧 V_a の関係を示す。この図に於いて、 $7\sim 15\text{kV}$ の電圧範囲で、 Q_h は V_a にほぼ比例して増大しているのがわかる。第5.2, 5.3図の結果は、少なくとも、 $5\sim 20\text{keV}$ のエネルギー範囲では、PETを電子線線量計として、利用できることを示す。PETは簡単に入手しやすく、安価であるため、これが電子線線量計として実現されるならば、極めて低廉な線量計の製作が可能であろう。

この電子線線量計として使用するときの欠点は、高電界領域で、使用しなければならないということであるが、PETの厚さを極力薄くし、且つ、厚さが均一になるように製作できれば、この欠点は解消される。例えば、厚さが $1\mu\text{m}$

のものができれば、150 Vの電圧で測定可能である。厚さ1 μm の均一な薄膜を作るのは不可能ではない。もう一つの欠点は、高分子絶縁物に電子線を連続的に照射したとき、高分子中に蓄積される電荷による空間電荷の影響がある。これはPETに於いては、キャリアのデトラップ時間が非常に短かく、且つ、1.3 MV/cm以上の電界強度では、キャリアはほとんどトラップされずに、電極間を完全に走行するので、⁽⁵⁾ 問題は無い。

参 考 文 献

- (1) A. Bradwell, R. Cooper & B. Varlow : Proc. IEE., **118**, 247 (1971)
- (2) 湯本, 高田, 塚, 鳥山 ; 電学誌, **96-A**, 404 (1976)
- (3) 林, 西谷, 吉野, 犬石 ; 第 8 回 電気絶縁材料シンポジウム . P.101 (1975)
- (4) 林, 伊藤, 吉野, 犬石 ; 電学誌 **94-A**, 461 (1974)
- (5) K. Hayashi, K. Yoshino & Y. Inuishi : Japan. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1975)

第六章 結 論

ポリエチレンテレフタレート (PET) を中心とした高分子絶縁物および分子性結晶である α -硫黄 (斜方硫黄) の電子線パルスによる誘起電導現象について検討し, さらに液体アルゴン, 液体窒素などの低温液体のナノ秒パルス電圧による絶縁破壊遅れの測定結果およびそれらの検討から次のような結果が得られた。

- (1) パルス幅 100 ナノ秒, 加速電圧 8 ~ 12 kV の電子ビームをポリエチレンテレフタレート (PET) などの高分子絶縁物に照射すると, シンクロスコープで観測される誘起電荷量に μsec のオーダーで立ち上がる“速い成分” Q_f と Q_f に続いて msec にわたって立ち上がる“遅い成分” Q_s がある。“速い成分” Q_f について PET を中心とした各種高分子のキャリア移動度を, Time of Flight 法によって求めた。室温で, 電界が 1 ~ 2 MV/cm の範囲では, PET の電子および正孔のキャリア移動度はそれぞれ $2.7 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $1.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ と求められた。電界が 2 MV/cm を越えると, 移動度は, 電子, 正孔とも電界とともに増大していく傾向にある。

同様の方法で, ポリスチレン (PS), ポリエチレンナフタレート (PEN) およびフルオロエチレンプロピレン (FEP) などのキャリア移動度を求めた。PS の電子および正孔の移動度は室温でそれぞれ $1.4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $7 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, PEN ではそれぞれ $1.6 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $6.3 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ であり, そして FEP については, それぞれ $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になった。

- (2) キャリア移動度の温度依存性から移動度の活性化エネルギーが求められた。温度が 345 K と 240 K の間で電界強度が 1.5 MV/cm のとき電子および正孔の活性化エネルギーはそれぞれ 0.32 eV および 0.30 eV と求められた。電界が

上昇すると、両者とも活性化エネルギーは若干減少する。また、温度が 240 K 以下の低温領域で温度の減少とともに、活性化エネルギーは減少していく。 $\mu_2 = \mu_1 \exp(-\Delta E/kT)$ の pre-exponential factor μ_1 は電子および正孔について、それぞれほぼ $0.1\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $0.5\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になり、キャリア移動度は、熱活性化形トンネルホッピング移動度として説明された。

- (3) 電子ビーム照射後、高分子中に発生したキャリアによる誘起電荷量は、低電界では、電界にほぼ比例して増大していくが、高電界では、キャリアの完全走行のため、誘起電荷量は飽和する。(Schubweg 効果)。PET に於いては、電子、正孔とも電界が $1.3\text{MV}/\text{cm}$ を越えると、誘起電荷量は飽和する。これらの結果から、電子および正孔の寿命はそれぞれ $35\mu\text{sec}$ および $7\mu\text{sec}$ と求められた。
- (4) “遅い成分” Q_s の立ち上がり時間を仮りに電極間走行時間と見做して移動度を評価すると、PET に於いては見掛け上、電子および正孔の移動度はそれぞれ $7 \times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $3 \times 10^{-6}\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ となり、帯電荷減衰法などで求められている値に近づくが、厚さ効果が無いことなどからこの立ち上がり時間を電極間走行時間と考えるよりもむしろトラップからの解放時間と考える方が妥当である。 Q_s は $1\text{MV}/\text{cm}$ 以上の高電界では、電界とともに減少していき、逆に“速い成分” Q_f が増える。この Q_s の減少分は Q_f への移行を意味するものと思われる。
- (5) ビーム照射後の発生キャリア数を入射電子数で除した値、即ち量子効率は温度にほとんど依存しなかった。
- (6) 各種高分子の量子効率の電界依存性から、量子効率と高分子絶縁物の分子構造の間には、密接な関係がある。即ち分子構造にベンゼン核を含むもの、(PET, PEN など) とそれを含まないもの (FEP, ポリエチレンなど) では、それを含むものの方が、極めて大きな量子効率を持つ。ベンゼン核を

含んでも、ベンゼン核のすぐ隣りに酸素があるもの（PPO，PCなど）では量子効率はいささか小さい。

- (7) ポリエチレン（PE）の電子線誘起電荷波形にもPETと同様に“速い成分” Q_f と“遅い成分” Q_s がある。 Q_f の立ち上がり時間は100 nsecかあるいはそれ以下になり、極めて短い。この立ち上がり時間はビームのパルス幅に隠れてしまい、移動度の評価はできなかった。高密度ポリエチレン（HDPE）の Q_f と Q_s の比 Q_f/Q_s は、低密度ポリエチレン（LDPE）のそれに比べて、かなり大きい。従って Q_f はPEの結晶質部分を走行するキャリアに相当し、 Q_s は非晶質部分をホッピング伝導していくキャリアに相当するものと考えられる。
- (8) 二硫化炭素（CS₂）に溶解された硫黄（S）の飽和溶液から再結晶法にて作成された α -硫黄の電子および正孔の移動度が高分子の場合と同様の方法で求められ、それらはそれぞれ $4.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ および $0.25 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ になった。
- (9) 電界強度が26 kV/cmで、温度が220～300 Kの範囲で、電子および正孔の活性化エネルギーはそれぞれ0.16 eVおよび0.19 eVになった。さらに一定の電界強度で、温度が220 Kより低い低温領域では、活性化エネルギーは徐々に減少していく傾向にある。
- (10) 正孔の誘起電荷量と電界の関係に於いて、2つのステップが見られる。最初のステップは、キャリアのSchubweg効果で説明され、そのHecht曲線からキャリア飛程 w と寿命 τ が求められる。電子の誘起電荷量と電界の関係に於いては、Schubweg効果を示すような1つのステップしか現われなかった。電子、正孔の w および τ はそれぞれ $8.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}$ 、 $3.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}$ および2.1 msec、15 μsec になった。正孔電荷量の二つめのステップの立ち上がり点での電界強度は、低温になる程、高電界側へシフトしていく。これは定性

的にはフォノンに強く介在した Poole-Frenkel 効果で説明された。

- (11) 100 ナノ秒の矩形波過電圧をアルゴン、窒素などの低温液体に印加したとき、ある時間遅れて破壊する。それらの破壊時間遅れの Laue プロットから、統計時間遅れ (T_S) および形成時間遅れ (T_F) を求めた。電極間距離が $400 \mu\text{m}$ であるとき、電界強度が 0.30 MV/cm の平等電界での液体アルゴンの T_S および T_F は、それぞれ 12 nsec および 65 nsec になり、電極間距離が $20 \mu\text{m}$ で、電界強度が 6.0 MV/cm での液体窒素については、それぞれ 80 nsec および 18 nsec になった。
- (12) 液体アルゴンに於いて、 T_F はほぼ電界の逆数および電極間距離に比例して増大していくことから、電圧印加によって電極近傍に発生した電子は、対向電極へなだれを起こしながら進展していくとした。
- (13) 液体アルゴンに於いて得られた T_F を電子の電極間走行時間に等しいと置くことによって、得られるドリフト速度および移動度はそれぞれ電界とともに増大している。この現象は液体アルゴン中のホットエレクトロンがアルゴン原子との非弾性衝突によって、エネルギーを失ない、電子は冷却され、そのために、ドリフト速度はホットエレクトロン特有の飽和値からずれて、電界とともに再び増大していくとして説明された。
- (14) 針（針先端の曲率半径 $5 \mu\text{m}$ ）-平板（ステンレス鋼）電極の不平等電界のとき、液体アルゴン、液体窒素共に著しい極性効果がある。正針（針側に正電圧を印加）と負針（針側に負電圧を印加）の間で同じような破壊時間遅れ T ($T \equiv T_S + T_F$) を得るには、正針に比べて、負針では、はるかに高い電界が必要なのことがわかった。例えば、液体アルゴンについて言えば、 T としては 40 nsec を得るのに、印加電圧を電極間距離で除した電界強度は、正針では $7 \times 10^4 \text{ V/cm}$ であるのに対して、負針では $3.5 \times 10^5 \text{ V/cm}$ になる。また液体窒素の場合は、 T として 30 nsec を得るのに、正針での破壊電圧は

$3.8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ であるのに対して、負針でのそれは $7.5 \times 10^6 \text{ V/cm}$ にもなる。

- (15) 平等電界に於いて、液体アルゴンと液体窒素の破壊強度の間に極めて大きな差がある。例えば T として 50 nsec を得るのに、液体アルゴンの破壊強度は、 0.35 MV/cm であるのに対して、液体窒素のそれは 6.4 MV/cm になり、両者の破壊強度に極めて大きな違いがあることが示された。
- (16) 液体アルゴンの破壊時間遅れは、電極構成に関係なく、主に形成時間遅れによって支配され、液体窒素では統計時間遅れによって支配されるのがわかった。
- (17) 液体窒素の破壊機構は、液体アルゴンに於ける電子なだれ破壊と違って、バブル破壊など他の機構が考えられる。
- (18) 空間電荷の影響を極力抑えることのできるポリエチレンテレフタレートケーブルを超々高圧、あるいは直流高圧送電用ケーブルとして用いれば、絶縁設計上かなり有利になる。また、電子線のエネルギーが $5 \sim 20 \text{ keV}$ の範囲では、ポリエチレンテレフタレートを極めて安価な電子線線量計として利用できる可能性を述べた。

謝 辞

本論文を結ぶに当って、大阪大学大学院工学研究科入学当初より、論文完成の今日まで終始御指導、御鞭撻を賜った大阪大学犬石嘉雄教授に衷心より感謝の意を表わします。

また大学院在籍中、実験装置の製作および方法について、ただかたならぬ御指導、御助言を賜りました近畿大学久保宇市教授に厚く御礼申し上げます。

実験の遂行、論文作成に当り、御懇切な御指導を頂いた大阪大学吉野勝美助教授に厚く御礼申し上げます。

また筆者が大阪大学大学院工学研究科に在籍中、続いて、大阪大学工学部に勤務中、有益なる御指導、御助言を賜った大阪大学故山村豊教授、木下仁志教授、西村正太郎教授、山中千代衛教授、故川辺和夫教授、藤井克彦教授、鈴木胖教授、横山昌弘教授、三川礼教授に心より深く感謝の意を表わします。

また論文の作成に際し種々御懇切な御指導、御助言を頂いた近畿大学安藤弘平教授、吉野宗次郎教授、富谷隆雄教授に厚く御礼申し上げます。

また実験の遂行に際し、種々御懇切な御指導、御助言を頂いた関西学院大学渡辺泰堂教授、愛媛大学有井清益助教授、そして種々有益な御討論を頂いた大阪大学白藤純嗣助教授、並びに平木昭夫助教授に深く感謝の意を表わします。

また特に、低温液体の絶縁破壊に関する実験の遂行に当り、針を御提供して頂いた日東電気工業株式会社技術研究所、森内孝彦氏並びに上森一好氏に厚く御礼申し上げます。

さらに直接試料の作成、実験、解析などに御協力頂いた大阪大学大学院生西谷恒夫君、卒業研究生川岸正男君、松平盛夫君、竹内雅一君、東京芝浦電気(株)伊藤大佐氏並びに実験の過程に於いて、種々有益な御討論を頂いた犬石

研究室、並びに近畿大学工学部電気工学科の諸兄，諸氏に厚く御礼申し上げます。

最後に，陰ながら，暗に本論文の作成を促し，論文完成への原動力となって頂いた妻春枝並びに両親に心から厚く感謝の意を表わします。

研 究 業 績

発 表 論 文

1. Carrier Generation in Orthorhombic Sulphur Crystals by Pulsed X-rays
Tech. Repts. Osaka Univ., **21** 521 (1971)
2. Field Dependence of Electron Bombardment Carrier Generation in α -Sulphur Crystals
J. Phys. Soc. Japan, **32** 866 (1972)
3. Carrier Transport in Polymers by Pulsed Electron and X-ray Beams
Tech. Repts. Osaka Univ., **23** 179 (1972)
4. Carrier Transport in Polyethylene Terephthalate Induced by Pulsed Electron Beams
Japan. J. Appl. Phys., **12**, 754 (1973)
5. Temperature Dependence of Carrier Mobility in Polyethylene Terephthalate
Japan. J. Appl. Phys., **12**, 1089 (1973)
6. 電子線パルスによる高分子の移動度の測定
電気学会論文誌 **94-A**, 461 (1974)
7. Carrier Mobilities in Insulating Polymers Measured by Time of Flight Method
Japan. J. Appl. Phys., **14**, 39 (1975)
8. 低温液体の絶縁破壊遅れ
電気学会論文誌 **98-A**, 273 (1978)

国際学会, 研究会, シンポジウム

1. Mobility Measurements in Polymers by Pulsed Electron Beams
U.S.-Japan Seminar on Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors 101 (1974)
2. Charge Transport and Space Charge Effect in Dielectric Solids
1975 Conference on 'Dielectric Materials, Measurements and Applications'
Churchill College, Cambridge 1975
3. 固体絶縁物の高電界電気伝導
第3回電気絶縁材料シンポジウム 昭和45年9月
4. ポリマー（ポリエチレンテレフタレートおよびポリスチレン）の電気伝導
電気関係学会関西支部連合大会シンポジウム 昭和47年10月
5. 電子線パルスによるポリマーの移動度の測定と温度依存性
絶縁材料研究会 IM-73-32 昭和48年7月
6. ポリマーの電気伝導, 特にキャリアの移動過程について
第6回電気絶縁材料シンポジウム 昭和48年9月
7. ポリエチレンの電子線パルスによる誘起伝導
第8回電気絶縁材料シンポジウム 昭和50年9月

学会発表（一般講演）

1. X-ray パルスによる高分子の電気伝導と絶縁破壊
電気4学会連合大会 昭和44年3月
2. X-ray パルスによる高分子の電気伝導と絶縁破壊
電気関係学会関西支部連合大会 昭和44年10月
3. 高分子絶縁物のX-ray 照射による電気伝導と破壊
電気4学会連合大会 昭和45年4月
4. X-ray パルスによる分子性結晶の photocurrent
日本物理学会年会（第25回） 昭和45年10月
5. 固体絶縁物の光照射による高電界電気伝導
電気関係学会関西支部連合大会 昭和45年11月
6. 固体絶縁物に於けるX-ray 照射による高電界での光電流測定
電気学会全国大会 昭和46年3月
7. α -硫黄の bulk photoconductivity
日本物理学会春の分科会 昭和46年4月
8. 固体絶縁物（ α -硫黄）に於ける電子線パルスによる高電界電気現象
電気関係学会関西支部連合大会 昭和46年10月
9. 電子線パルスを用いた α -硫黄の高電界電気現象
日本物理学会春の分科会 昭和47年4月
10. ポリマーの Carrier Mobility
日本物理学会年会（第27回） 昭和47年10月
11. ポリマーの高電界領域に於ける電気伝導
電気学会全国大会 昭和48年4月
12. ポリマーの高電界領域に於ける移動度の測定
電気関係学会関西支部連合大会 昭和48年10月

13. 低温液体の電気伝導と絶縁破壊
電気学会全国大会 昭和 49 年 3 月
14. 低温液体の電子線パルスによる誘起電流の測定
電気関係学会関西支部連合大会 昭和 49 年 11 月
15. 高分子の電子線誘起伝導
電気関係学会関西支部連合大会 昭和 49 年 11 月
16. 電子線パルスによる低温液体の電気伝導
電気学会全国大会 昭和 50 年 4 月
17. 低温液体のナノセカンドパルス電圧による破壊遅れ
電気関係学会関西支部連合大会 昭和 50 年 11 月
18. ポリエチレンの熱刺激発光および熱刺激電流の同時測定
(測定条件の影響)
電気関係学会関西支部連合大会 昭和 50 年 11 月
19. 電子ビーム励起による高分子の電気伝導
秋季第36回応用物理学会学術講演会 昭和 50 年 11 月
20. 低温液体の破壊遅れ時間特性
電気学会全国大会 昭和 51 年 4 月
21. ナノ秒パルス電圧による低温液体の破壊遅れ
秋季第37回応用物理学会学術講演会 昭和 51 年 10 月
22. 低温液体の破壊遅れ時間特性
電気関係学会関西支部連合大会 昭和 51 年 11 月
23. 極低温絶縁体の破壊遅れ
日本物理学会春の分科会 昭和 52 年 4 月
24. 液体アルゴンおよび窒素の絶縁破壊遅れ
電気学会全国大会 昭和 52 年 7 月

25. 低温液体の絶縁破壊遅れ

日本物理学会第32回年会

昭和52年10月

26. 低温液体の不平等電界での破壊時間遅れ

電気関係学会関西支部連合大会

昭和52年11月