The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	誘電液体のパルス絶縁破壊に関する研究
Author(s)	藤井, 治久
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2381
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

誘電液体のパルス絶縁破壊に関する研究

昭和55年1月

藤 井 治 久

14

誘電液体のパルス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工学研究科電気工学専攻博士課程在学中に於いて行なって来た，極低温液体（ヘリウム，窒素）の極短パルス絶縁破壊，及び，レーザー光による液体の絶縁破壊に関する研究成果を中心にまとめたもので，本文8章と謝辞と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1章　序論

本章では，液体誘電体の電気伝導及び絶縁破壊の研究には，分子構造の非常に簡単な液体を用いる事，及び，不純物，微粒子，溶解ガス，電極等の2次的因子を抑制する事が必要である事を述べている。これらの点に関して，極短パルス電圧破壊及びレーザー光破壊が，液体の絶縁破壊機構を解明するのに有効な手段である事，又，将来有望視されている超電導機器の絶縁材料として液体ヘリウム及び液体窒素の絶縁特性の研究が非常に重要である事を述べ，本研究の，絶縁工学に於ける位置付けと意義を明らかにしている。

第2章　液体誘電体の高電界電気伝導と絶縁破壊に関する一般的考察

本章では，現在迄に得られている液体誘電体の高電界電気伝導と絶縁破壊に関する研究成果，知見を概略している。

第3章　液体ヘリウムの絶縁破壊現象

nano sec，μ sec 領域の極短パルス高電圧発生器を用いて，液体ヘリウムの絶縁破壊電圧特性，破壊遅れ時間特性を測定した。

破壊電圧特性については，種々のパラメーター（温度，電極間隔，電圧パルス幅，純度，電極配置，電極材料）を変えて測定した。特に，その中で，従来の液体には見られない異常な極性効果が見られ，それを陰極からの電子放出で説明した。

又，破壊遅れ時間特性から，単一電子雪崩破壊機構を仮定し，形成時間遅れT_fをキャリアの電極間走行時間として，ドリフト速度，移動度を評価した。その結果，電子は電子バブルのような局在した状態で電極間を走行するのではなく，ある程度自由な状態で走行すると考えた。

第4章　液体窒素の絶縁破壊現象

本章では，nano sec，μ sec 高電圧パルサーを用いて，超高純度液体窒素の絶縁破壊電圧特性，破壊遅れ時間特性を測定した。

破壊電圧特性に於いて，破壊電圧の極性効果が電圧パルス幅によって変化する事を見い出した。電圧パルス幅が200～300nsec以下では，正ストリーマー破壊が効いており，又，それ以上のパルス幅の所では，陰極からの電子放出による気泡形成が重要な役割を果たしている事を明らかに

した。

第５章　フッ化炭素液体の絶縁破壊現象

フッ化炭素液体は，難燃性で，しかも，分解による有害物質の発生は起こらない。従って，環境汚染公害によって使用を制限されたＰＣＢに代わりうる絶縁性液体であると考えられる。そこで，本章では，perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene と perfluorobenzene の絶縁破壊強度を調べ，同様の分子構造を持った炭化水素液体の場合と比較検討を行なった。

第６章　レーザー光による液体誘電体の絶縁破壊

本章では，ガラスレーザー，及び，ルビーレーザーを用いて，種々の有機液体の絶縁破壊特性を測定した。

レーザー光による炭化水素液体及びシリコーン油の破壊電界の分子量依存性，温度依存性に於て，パルス電圧による破壊電界の場合と全く逆の傾向を示す事を見い出した。そのレーザー光による液体の絶縁破壊は，気体や固体の場合と同様に，光周波数領域に拡張した高周波破壊理論で説明される事を見い出した。又，ベンゼン環を持った液体のレーザー光破壊電界はかなり低く，それはπ電子が破壊の初期電子として供給される為であるという事を示した。

第７章　レーザー光による固体の表面破壊

本章では，KCl 表面に炭化水素液体膜を作り，その液体の屈折率と表面破壊電界との関係，並びに，レーザー用光学素子として用いられる誘電体膜コートＢＫ－７ガラスと石英の表面破壊現象を調べた。

第８章　結　論

本章では，本研究で得られた結果を総括し，結論を述べている。

目　　次

第1章　序　論 …… 1

参考文献 …… 4

第2章　液体誘電体の高電界電気伝導と絶縁破壊に関する一般的考察 …… 5

§2.1　緒　言 …… 5

§2.2　液体誘電体の高電界電気伝導 …… 5

<2.2.1>　移動度 …… 5

<2.2.2>　キャリアの発生と消滅の機構 …… 12

§2.3　液体誘電体の絶縁破壊機構 …… 17

<2.3.1>　電子破壊理論 …… 17

<2.3.2>　空間電荷破壊理論 …… 19

<2.3.3>　気泡（バブル）破壊理論 …… 20

<2.3.4>　浮遊粒子破壊理論 …… 21

§2.4　結　言 …… 21

参考文献 …… 23

第3章　液体ヘリウムの絶縁破壊現象 …… 25

§3.1　緒　言 …… 25

§3.2　液体ヘリウムの基本的性質 …… 25

<3.2.1>　液体He の物性 …… 25

<3.2.2>　液体He 中の荷電粒子 …… 28

§3.3　実験装置及び方法 …… 29

§3.4　絶縁破壊電圧に関する実験結果 …… 33

<3.4.1>　温度依存性 …… 33

<3.4.2>　電極間隔依存性 …… 34

<3.4.3>　パルス幅依存性 …… 39

<3.4.4>　純度の影響 …… 39

§3.5　破壊遅れに関する実験結果 …… 43

<3.5.1>　Laue プロット …… 43

<3.5.2>　平等電界条件下での破壊遅れ …… 44

<3.5.3>　不平等電界条件下での破壊遅れ …… 51

§ 3.6　検　討 …… 56
§ 3.7　結　言 …… 57
参考文献 …… 59

第4章　液体窒素の絶縁破壊現象 …… 61
§ 4.1　緒　言 …… 61
§ 4.2　実験装置及び方法 …… 61
§ 4.3　実験結果 …… 62
＜4.3.1＞　破壊電圧の電極間隔依存性 …… 62
＜4.3.2＞　破壊電圧の電圧パルス幅依存性 …… 63
＜4.3.3＞　破壊電圧に及ぼす液体窒素の純度の影響 …… 64
＜4.3.4＞　破壊遅れ …… 64
§ 4.4　検　討 …… 67
§ 4.5　結　言 …… 68
参考文献 …… 70

第5章　フッ化炭素液体の絶縁破壊 …… 71
§ 5.1　緒　言 …… 71
§ 5.2　実験装置及び方法 …… 72
§ 5.3　実験結果及び検討 …… 73
§ 5.4　結　言 …… 75
参考文献 …… 76

第6章　レーザー光による液体誘電体の絶縁破壊 …… 77
§ 6.1　緒　言 …… 77
§ 6.2　実験装置及び方法 …… 77
§ 6.3　炭化水素液体のレーザー光による絶縁破壊の実験結果及び検討 …… 80
＜6.3.1＞　直鎖状炭化水素液体の光破壊電界の分子量依存性 …… 80
＜6.3.2＞　直鎖状炭化水素液体の光破壊電界の温度依存性 …… 83
＜6.3.3＞　光破壊電界に及ぼす分子構造の影響 …… 84
＜6.3.4＞　アルコールの光破壊電界 …… 84
＜6.3.5＞　環状炭化水素液体の光破壊電界 …… 85
＜6.3.6＞　混合液体の光破壊電界 …… 86

§ 6.4　シリコーン油のレーザー光による絶縁破壊の実験結果及び検討 …… 88
＜6.4.1＞　光破壊電界の平均分子量依存性 …… 90
＜6.4.2＞　光破壊電界の温度依存性 …… 91
＜6.4.3＞　溶解ガスのレーザー光破壊電界への影響 …… 92
＜6.4.4＞　シリコーン油のガラスレーザー光による誘起電荷 …… 92
§ 6.5　結　言 …… 93
参考文献 …… 95

第7章　レーザー光による固体の表面破壊 …… 97
§ 7.1　緒　言 …… 97
§ 7.2　実験装置及び方法 …… 97
§ 7.3　実験結果及び検討 …… 98
＜7.3.1＞　KClの表面破壊に及ぼす炭化水素液体膜の影響 …… 98
＜7.3.2＞　誘電体膜コートＢＫ－7ガラスの表面破壊 …… 100
＜7.3.3＞　石英板の表面破壊 …… 101
§ 7.4　結　言 …… 102
参考文献 …… 103

第8章　結　論 …… 104

謝　辞 …… 106

研究業績 …… 107

第1章　序　　論

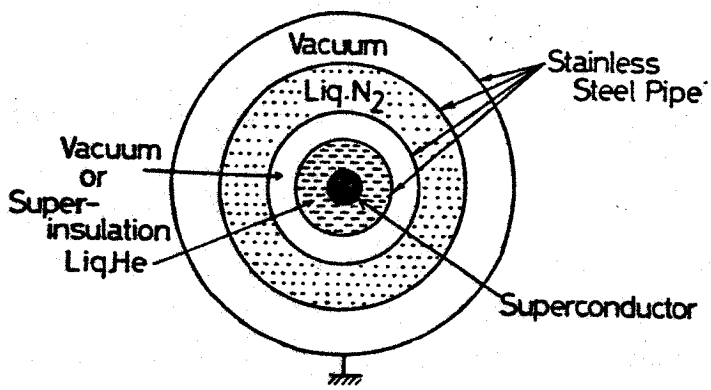
誘電液体の電気伝導及び絶縁破壊に関する研究は，今世紀に入ってから理論的にも実用的にも数多くの研究者によって成されてきているにも拘らず，統一的な理論は未だ確立されていず，気体や固体に比べて遅れている[1)〜4)]。その原因は，1つには，液体の構造が，気体のように完全にランダムではなく，又，固体のように規則性もないという事である。もう1つは，液体が種々の不純物を取り込み易く，絶縁破壊が不純物，微粒子，溶解ガス，破壊時の分解物，電極等の2次的因子の影響を非常に受け易いという事である。そこで，このような事態を克服し，液体誘電体の電気伝導，絶縁破壊（特に後者）の基礎過程を調べるためには，次のような手段が有効であろうと考えられる。

(I)　分子構造の非常に簡単な液体を用いる。

(II)　不純物，微粒子，溶解ガス，電極等の2次的因子を極力抑える。

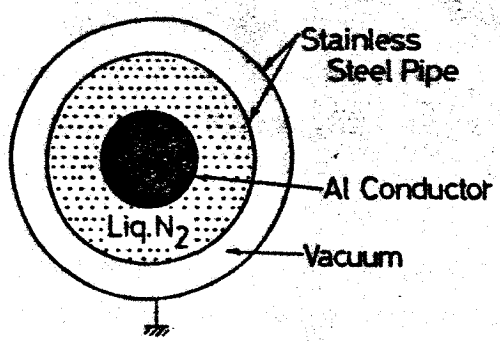
(I)　に関しては，古くから実用絶縁液体のモデル物質としてn−hexaneなどの分子構造の比較的簡単な有機液体が用いられていた。しかし，それらは，破壊時に炭素などの分解物を生成するので，理論的解明には不充分な所があると考えられる。そこで，近年，単原子分子構造の液体Heや液体Ar，あるいは，2原子分子構造を持った液体窒素や液体酸素などの極低温ガス液体を用いると破壊時の分解物は無視できるので，これらの液体を用いて電気伝導や絶縁破壊の機構を解明しようという試みが活発になって来ている[5)〜10)]。特に，この中でも液体Heと液体窒素は重要な位置を占めている。

液体Heは，転移温度ラムダ点（2.17K）を境にして，ラムダ点よりも高い場合をHe I，低い場合をHe IIと2つの領域に分けられ，特にHe IIでは，超流動状態を示す量子液体になる。又，液体Heを加圧して臨界点（2.26atm，5.2K）を超えると液相気相の区別のつかない超臨界Heにもなる。このような液体Heの種々の相での荷電粒子の振る舞いは物性論的に非常に興味ある所である。又，液体Heは超電導材料の冷却材料として非常に重要である。この超電導現象の応用は，最近，エネルギー需要の急速な増加に対応するため，新しいエネルギー資源の開発，低損失大容量のエネルギー輸送・貯蔵方式の開発と関連して，大きな関心が払われるようになった。その電気工学への応用としては，抵抗が零で大電流を無損失で送れる超電導ケーブル（第1・1図），鉄心がなく軽量で磁束密度を高くとれる超電導界磁コイルを用いる超電導電動機・発電機の他，超電導コイルに一度電流を流して励磁しておくと後は短絡しても電流が流れ続け永久磁石になる超電導マグネットを用いるMHD発電，磁場閉じ込め核融合，電力貯蔵システムなどがある。これらの超電導機器には，液体Heが冷却材料としてだけではなく，絶縁材料としても使用されるので，液体Heの誘電，絶縁特性の研究は重要な意義を持っている。



第１・１図，超電導直流ケーブルの概念図 [11]

又，超電導ケーブルよりも開発が容易で現実的方式として注目されている極低温抵抗ケーブルには，液体窒素が冷却材料，絶縁材料として使用される（第１・２図）。それ故に，液体窒素の誘電・絶縁特性の研究も重要である。更に，液体窒素は，他の低温ガス液体に比べて安価で容易に手に入れる事ができる分子性液体であるので，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１つのモデル物質としても極めて有効である。



第１・２図，極低温抵抗直流ケーブルの概念図 [12]

次に，上述の(Ⅲ)の点に関しては，高度な精製技術を用いる事，パルス幅の非常に短かいnano，μ sec 領域の高電圧パルサーやレーザー光を用いるという事などが考えられる。直流電圧やm sec以上の電圧パルスによる破壊に於いては，空間電荷が重大な影響を与える事は知られているが，極短パルス破壊に於いては，これらの影響を抑える事ができる可能性がある [2]。又，レーザー光による液体の絶縁破壊は，電極を用いずに絶縁破壊を起こす事ができる点，更に，レーザー光による気体の絶縁破壊強度が液体自身の破壊強度よりも高いと考えられるので溶解ガス，気泡の影響が無視される点等から，液体の本質的破壊強度を求める事ができる可能性がある。それ故，従来の直流電圧パルスによる絶縁破壊機構の解明に寄与する所が大きいと考えられる。又，大出力の有機（Euキレー

トレーザー，色素レーザー），無機（$SeOCl_2$ レーザー）の液体レーザーの出力上限は，レーザー材料の破壊強度で決定され，その破壊耐力の向上には，液体のレーザー光による破壊機構の解明が重要であると考えられる。ところが，レーザー光による気体，固体の絶縁破壊に関する研究は，レーザーの出現以来，多くの研究者の興味の対象となり，その破壊機構として，自由電子の雪崩増倍機構がほぼ確立されているが[13)〜15)]，レーザー光による液体の破壊機構に関する研究は殆んど行なわれていない。

又，最近，レーザー光の出力が大出力化するに及んで，レーザーシステム中のレーザー材料や光学素子の表面破壊が重大な問題になっており，それが更なる高出力化のネックにもなっている。このような意味で，レーザー光による固体の表面破壊の研究は緊急を要する問題である。

最後に，ポリ塩化ビフェニール（ＰＣＢ）は，難燃性で優れた絶縁性液体であったが，環境汚染公害によって使用を制限されるようになった。それを契機に，化学的に安定で，分子構造中に塩素原子を含まない無害の，高絶縁耐力を持った難燃性液体の研究が活発になり，フッ化炭素液体が注目を浴びるようになって来た。

以上述べたような見地に立って，極短パルス高電圧発生器を用いた極低温液体（He，窒素）の絶縁破壊現象，及び，レーザー光による液体の絶縁破壊に関する実験に関して得られた成果を中心に，第３章以下の各章で述べて行く。第２章では，現在迄に得られている液体誘電体の高電界電気伝導，絶縁破壊に関する研究成果，知見をまとめている。

第一章　参考文献

1) T.J.Lewis; Progress in Dielectrics vol.1 (1959) p.98
2) A.H.Sharbaugh and P.K.Watson; Progress in Dielectrics vol.4 (1962) p.244
3) I.Adamczewski; "Ionization, Coductivity and Breakdown in Dielectric Liquids" (Taylor & Francis, London) (1969)
4) T.J.Gallagher: "Simple Dielectric Liquids" (Clarendon Press, Oxford) (1975)
5) B.Halpern and R.Gomer; J. Chem. Phys. vol.51 (1969) p.1053
6) K.Yoshino, U.Sowada and W.F.Schmidt; Phys. Rev. A vol.14 (1976) p.438
7) R.J.Loveland, P.G.LeComber and W.E.Spear; Phys. Rev. B vol.6 (1972) p.3121
8) C.Blank and M.H.Edwards; Phys. Rev. vol.119 (1960) p.50
9) 林，吉野，久保，犬石；電気学会論文誌 vol.98-A (1978) p.273
10) M.J.Jefferies and K.N.Mathes; IEEE Trans. Elect. Insul. vol.EI-5 (1970) p.83
11) E.C.Rogers, R.J.Slaughter and D.A.Swift; Proc. IEE vol.118 (1971) p.1493
12) 岡本；電気学会誌 vol.94 (1974) p.412
13) Y.Yasojima, M.Takeda and Y.Inuishi; Japan. J. Appl. Phys. vol.7 (1968) p.552
14) N.Bloembergen; IEEE J. Quantum Electron. vol.QE-10 (1974) p.484
15) Y.Yasojima, Y.Ohmori, N.Okumura and Y.Inuishi; Japan. J. Appl. Phys. vol.14 (1975) p.815

第２章　液体誘電体の高電界電気伝導と絶縁破壊に関する一般的考察

§２・1　緒　　言

平等電界中に置かれた液体誘電体に電圧を印加した場合の電圧－電流特性（Ｖ－Ｉ特性）を模式的に描くと第２・１図のようになる。

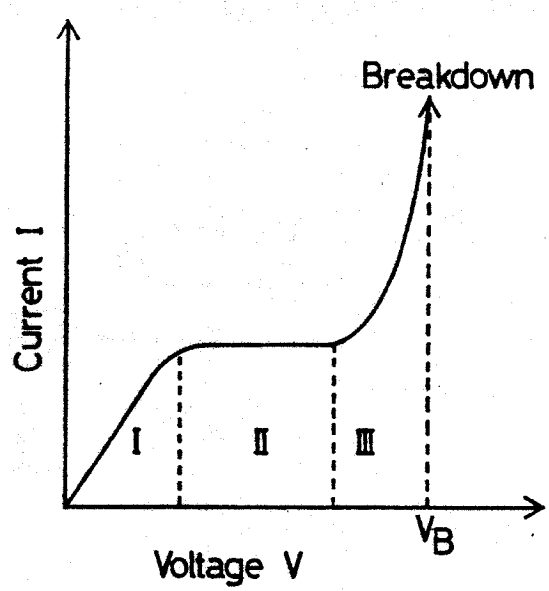
このように，Ｖ－Ｉ特性は，次の３つの領域に分けられる。

領域Ｉ：電流が電圧に比例するOhm則領域

領域Ⅱ：高電界で電流が飽和する飽和領域

領域Ⅲ：電流が指数関数的に急増して絶縁破壊に到る領域

このような実験結果は，最初にA. Nikuradse[1] によって示された。



第２・１図，液体誘電体のＶ－Ｉ特性の模式図

一般に誘電体中の電流密度ｊは，自由に動けるキャリアの密度，電子の電荷，及び移動度を，夫々，ｎ，ｅ，μ，印加電界をＥとすると，次式で表わされる。

$$j = ne\mu E = \sigma E \qquad (2 \cdot 1)$$

ここで，$\sigma = ne\mu$ は導電率である。この σ が，電界によらない時，（２・１）式はOhm則となる。この式から理解されるように，液体誘電体に於ける電気伝導は，キャリアの数と移動度の積 $n \cdot \mu$ で決定されるので，理論的に理解するにはこの２つを分けて考える必要がある。

本章に於いては，この移動度とキャリアの数という観点から，液体誘電体の高電界電気伝導及び絶縁破壊機構に関する現在迄の研究成果をまとめた。

§２・2　液体誘電体の高電界電気伝導

＜２・２・１＞　移動度

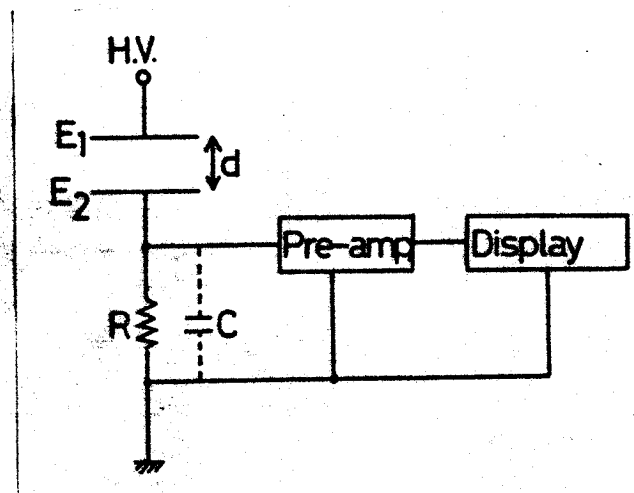
移動度 μ の測定には，(i)走行時間法（time-of-flight method）によってドリフト速度の

直接測定から求める方法[2)3)4)]，(ii)静的あるいは過渡的な伝導特性[5)]や(iii)破壊時間遅れから求める方法[6)]などがある。ここでは，(i)の場合について簡単に述べる。

固体の場合と同様に，液体中でもイオンや自由電子のようなキャリアは，電界を加えると，Coulomb 力の為に，電界方向又はその反対方向に加速されるが，周りの分子との衝突の為に，電界Eによって決まる一定の平衡速度v_dに落ち着く。このドリフト速度v_dは，次式のようにμとEとの積で表わされる。

$$v_d = \mu E \qquad (2 \cdot 2)$$

液体中のキャリア移動度の測定には，第2・2図のような装置を使う。



第2・2図，キャリア移動度測定装置の概略図

α粒子源[7)]，x線[4)]，紫外線[2)]，電子線[8)]等を電極E_1に照射することによって過剰キャリアを作り，電圧Vを印加して，正又は負のイオンを電極E_2に掃引させる。その時，外部回路に電流iが流れる。その電流波形又は電荷波形は第2・3図のようになる。

これらのキャリアのドリフト速度v_dは，印加電界をEとすると（2・2）式よりμEで表わされ，t＝oの瞬間，励起源によって電極E_1を出発したキャリアはdの距離にある電極 E_2に

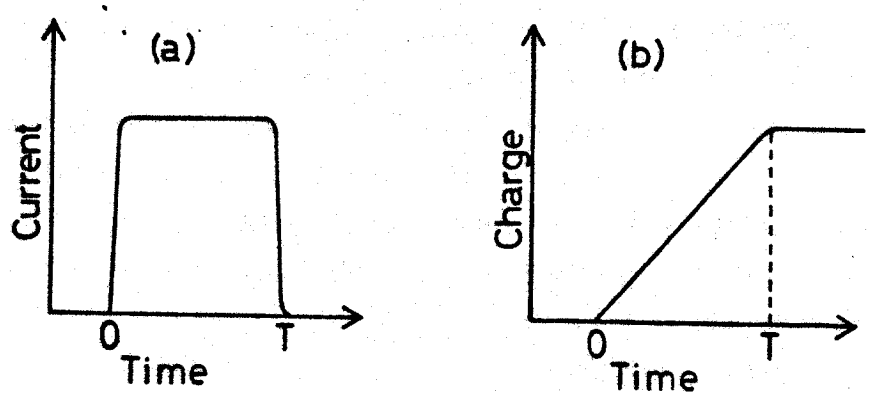
$$T = \frac{d}{v_d} = \frac{d}{\mu E} \qquad (2 \cdot 3)$$

時間後に到着する。従って，電極E_1前にn個のキャリアが時刻t＝oで生じた時の外部電流iは

$$t \leqq T \text{ の時} \qquad i = \frac{nev_d}{d} \qquad (2 \cdot 4)$$

$t > T$の時　　$i = o$　　（2・4）

となり，電荷波形は，理想的には第2・3図のようになり，$t = T$で折れ曲がる。従って電荷波形形の曲がり点から走行時間Tを求めると，（2・3）式より，μが決定される。



第2・3図　外部回路に誘起される電流(a)，電荷(b)波形

(a)イオン移動度

上に述べたようにして求めた液体中のイオン移動度μ_iは液体の粘度が増すと減少する。この事を定量的に見て行く。今，半径aの粒子が液体との接触面で滑りを持ちつつ粘度ηの液体中を速度vで移動する時，駆動力Fとvとの間には次式の関係がある[9]。

$$F = 6\pi\eta a \frac{2\eta + a\beta}{3\eta + a\beta} v \qquad (2・5)$$

ここで，βは粒子と液体との摩擦係数で，βが十分大きい時，Stokesの法則としてよく知られた次式を得る。

$$F = 6\pi\eta a v \qquad (2・6)$$

粒子がイオンの時，その電荷をeとすると，$F = eE$，$v = \mu E$であるので，（2・6）式より

$$eE = 6\pi\eta a \cdot \mu E$$

$$\mu = \frac{e}{6\pi\eta a} \qquad (2・7)$$

又は

$$\mu\eta = \frac{e}{6\pi a} = \text{const.} \qquad (2・8)$$

となり，Walden則の成立が期待される。しかし，多くの測定結果は非常に大きなイオンの他で

は完全に成立せず，むしろ拡張されたWalden 則$\mu\eta^{\alpha}=$ const.に従う場合が多い。

液体の温度T〔K〕を上げると，次式に従って，正負イオンの移動度は増す。

$$\mu=\mu_0\cdot\exp(-\phi/kT) \qquad (2\cdot9)$$

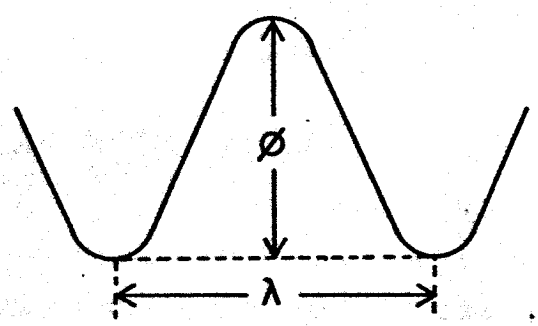
ここでμ_0は定数で，ϕは活性化エネルギーである。P. Chong et al [2]は，n－ヘキサンの負イオンに対して$\mu_0=0.3\,cm^2/V\cdot sec$，$\phi=0.16eV$の値を得ている。

このように，液体中のイオン移動度は，理論的には，固体の場合と同様に取り扱う事が出来る[10]。液体中のイオンのポテンシャルエネルギーは第2・4図のようになり，イオンの移動度はある安定位置から次の安定位置へのポテンシャル障壁ϕを越えての熱運動に基づくジャンプによって起こる。このような考えで，反応速度論によってイオン移動度を求めると次のようになる。

電界が印加されていない時，イオンがポテンシャル障壁を単位時間当たりに越える回数k_jは

$$k_j=\nu\cdot\exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \qquad (2\cdot10)$$

で与えられる。ここでνはイオン振動数である。電界Eが印加されると真のシャンプ周波数fは次のようになる。



第2・4図，液体中のイオンのポテンシャルエネルギー

$$f=\nu\cdot\exp\left(-\frac{\phi-\frac{1}{2}eE\lambda}{kT}\right)-\nu\cdot\exp\left(-\frac{\phi+\frac{1}{2}eE\lambda}{kT}\right)$$

$$=\nu\cdot\exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)\left\{\exp\left(\frac{eE\lambda}{2kT}\right)-\exp\left(-\frac{eE\lambda}{2kT}\right)\right\}$$

$$=\nu\cdot\exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)\cdot2\sinh\left(\frac{\sigma eE}{2kT}\right) \qquad (2\cdot11)$$

イオンのドリフト速度v_dは

$$v_d=\mu E=\lambda f \qquad (2\cdot12)$$

で与えられるので，ドリフト移動度μは，（2・11）式より

$$\mu=\frac{\lambda f}{E}=\frac{\lambda}{E}\cdot\nu\cdot\exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right)\cdot2\sinh\left(\frac{\lambda eE}{2kT}\right) \qquad (2\cdot13)$$

を得る。低電界では，$\sinh x \cong x$ （$x \to o$）であるので

$$\mu = \frac{\lambda^2 \nu e}{kT} \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \qquad (2 \cdot 14)$$

この式は（2・9）式をよく説明する。イオン移動のためのポテンシャル障壁，又は，活性化エネルギー ϕ は，原子間隔が大きく空孔が多い液体では固体に比べて低く，イオン移動度は液体中では大きくなる。

第2・1表，第2・2表に，主な炭化水素液体[2)11)]，液化ガス[12)13)]の正負イオン移動度を示す。

Hydrocarbon	Mobility (10^{-3} cm^2/V.sec) negative (μ_-)	positive (μ_+)	μ_-/μ_+
Cyclohexane	0.38	0.21	1.8
n-Hexane	1.11	0.64	1.7
n-Pentane	1.50	0.82	1.8
2,2-Dimethylbutane (Neohexane)	0.97	0.48	2.0
2,2-Dimethylpropane (Neopentane)	1.36	0.62	2.2
Benzene	0.45	—	—

第2・1表　炭化水素液体のイオン移動度

Liquefied Gases	Temperature (K)	Pressure (atm)	μ_+ (cm^2/V.sec)	μ_- (cm^2/V.sec)
^4He	2.2	1.0	5.28×10^{-2}	3.87×10^{-2}
	2.2	7.4	3.69×10^{-2}	3.47×10^{-2}
	3.0	1.0	4.61×10^{-2}	2.55×10^{-2}
	3.0	7.5	3.32×10^{-2}	2.78×10^{-2}
Ar	90.1	4.7	6.61×10^{-4}	7.80×10^{-4}
	145.0	92.1	22.5×10^{-4}	27.9×10^{-4}
Kr	141.0	22.7	6.69×10^{-4}	9.88×10^{-4}
	184.3	91.6	10.5×10^{-4}	16.3×10^{-4}
Xe	184.2	7.5	2.85×10^{-4}	3.20×10^{-4}
	192.1	55.9	2.84×10^{-4}	3.71×10^{-4}

第2・2表　液化ガスのイオン移動度

(b)電子移動度

絶縁材料として重要な役割りを演じている液体の電気伝導に関する研究は，従来，イオンの振る舞いに関するものが多かったが絶縁破壊及びその近傍の高電界に於いては，明らかに電子が関与していると予想される場合が多々あった。近年液体の精製技術が進み，又，極めて速いパルス技術が開発されるに従って，従来，電子の寿命が極めて短かく実験が困難であった電子過程に関する研究が可能になって来た。

電子移動度は，従来から，アルゴン（Ar），クリプトン（Kr），クセノン（Xe）等の液化ガス中で観測されていて[8)14)]，高電界で電子のドリフト速度が飽和するホットエレクトロン現象を示している。第2・3表に，固化ガス中の電子移動度と共に液化ガス中の電子移動度を示す[8)]。

		Temperature (K)	Mobility (cm^2/V.sec)
Ar	(solid)	82	1000
	(liquid)	85	475
Kr	(solid)	113	3700
	(liquid)	117	1800
Xe	(solid)	157	4500
	(liquid)	163	2200

第2・3表　液化ガス，固化ガス中の電子移動度

ところが，W.F.Schmidt et al[4)]は，炭化水素系液体であるテトラメチルシラン（$(CH_3)_4$・Si）中で，高度な精製技術を用いる事によって，93cm／V・sec という値のキャリア移動度を得た。これは，明らかに電子移動度であると考えられる。この先駆的な研究以後，炭化水素系液体に於て明らかに電子の移動度であると考えられる実験結果が続々と報告されるようになった。そこで，それらを第2・4表にまとめて示す[15)〜17)]。

又，W.F.Schmidt et al[17)]はエタン（C_2H_6）中の電子ドリフト速度の電界依存性及び電子移動度の温度依存性を測定した。電界依存性では低電界でドリフト速度は電界に比例するが，高電界では非線形な応答を示し，電界が増加すると移動度が増加するという結果を得た。又，温度依存性に於ては，温度上昇と共に移動度が増加し活性化エネルギーを持つという結果を得ている。このような傾向は，メタンを除く直鎖状炭化水素液体で多く見られる。これらの小さな電子移動度の液体中の電子の振る舞いとしてW.F.Schmidt et al[17)]は，B.G.Bagley[18)]がアモルファス半導体に於て示したのと同様にして，トラップからトラップへの熱活性ジャンプによって

Liquid	Temperature (K)	Mobility (cm^2/V.sec)
Methane	120	300
Ethane	200	0.8
Tetramethylsilane	296	93
Neopentane	296	55
2,2-Dimethylbutane	290	17.4
2-Methylpropane	236	1.42
Cyclopentane	296	1.1
Cyclohexane	296	0.48
Propane	208	0.4
n-Butane	296	0.34
n-Pentane	296	0.15
n-Hexane	296	0.09
n-Heptane	296	0.046
n-Octane	296	0.040
n-Nonane	296	0.047
n-Decane	296	0.038
n-Dodecane	296	0.030
Benzene	298	0.6

第２・４表　炭化水素液体中の電子移動度

生ずる束縛電子モデルを適用した。これは電子移動が平均距離λ離れた平均エネルギーE_aの高さを持った障壁を越えて生じ，又，トラップからトラップへの動きは励起過程であると仮定しているので反応速度論が適用されている。その結果は，（２・１３）式を求めたのと同様な手順を踏んで，次式のように求まる。

$$\mu(E)=\frac{\lambda}{E}\cdot 2\nu\cdot\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)\cdot\sinh\left(\frac{\lambda eE}{2kT}\right) \qquad (2\cdot 15)$$

但し，νは電子のトラップ内での振動数である。低電界では

$$\mu(o)\cong\frac{\lambda^2 e}{kT}\cdot\nu\cdot\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (2\cdot 16)$$

（２・１５），（２・１６）を結びつけることによって

$$\frac{\mu(E)}{\mu(o)} = \frac{2kT}{\lambda eE} \cdot \sinh\left(\frac{\lambda eE}{2kT}\right) \qquad (2 \cdot 17)$$

となる。

一方，既に述べたように，Ar，Xe，又，メタン，テトラメチルシラン等は大きな電子移動度（＞10 cm／V・sec）を示すということを述べたが，これらの液体の電子ドリフト速度の電界依存性より，電子は明らかに局在準位にはなく自由な状態にあることがわかり，高電界ではホットエレクトロン現象を示している[41)42)]。これらの事より，これらの液体中の電子移動のモデルとしては，準自由電子モデル（quasi - free electron model）又はバンド伝導モデルが適用されている。M.H.Cohen et al[19)]は，移動度μが，構造因子S(o)と次式で関係付けられる事を示している。

$$\mu = \frac{2}{3}\left(\frac{2}{\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e}{n \cdot 4\pi a^2 S(o)} \qquad (2 \cdot 18)$$

但し，n：原子又は分子の密度，$S(o) = nkT \cdot K_T$（K_T：isothermal compressibility），a：エネルギーに依存しない電子ー原子散乱長である。

＜2・2・2＞　キャリアの発生と消滅の機構

液体中のキャリア密度は，キャリアの発生と消滅との釣り合いで決まる。液体中のキャリアの生成過程としては，次の3つの場合が考えられる[20)21)]。

(1) 陰極から液体中へ電子放出が起こり，液体中に自由電子，又は，自由電子が分子にトラップされた負イオンが発生する。

(2) 電界によって加速された電子が液体分子又は液体中の不純物分子に衝突電離を起こし電流増倍する。

(3) 液体分子又は不純物分子が電界により解離されイオンとなる。

(4) 放射線等の電離作用により電子，正イオンが生成される。

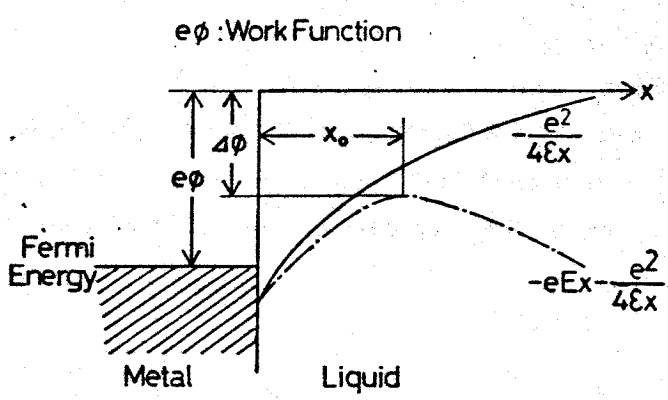
しかしながら，これらのキャリア生成過程は独立して存在するものではなくて相互に作用を及ぼし合って破壊前駆電流を決定すると考えられるが，ここでは一応個々に取り挙げて述べて行く。

(a)陰極からの電子放出

陰極から液体中へ電子が放出される機構には，熱電子放出と冷陰極放出の2種がある。

（a－1）熱電子放出

E.B.Baker et al[22)]，W.R.Lepage et al[28)]，等は，高電界に於けるSchottky型熱電子放出が伝導電流を決定するものであるとして，電界Eの下では，第2・5図に示すように，液体中の陰極から放出される電子に対する仕事関数が低下するとした。



第2・5図　熱電子放出

電極近傍での放出電子に対するポテンシャルV(x)は，

$$V(x) = -eEx - \frac{e^2}{4\epsilon x} \qquad (2 \cdot 19)$$

で表わされ，$dV(x)/dx = 0$ より

$$X_0 = \frac{1}{2}\left(\frac{e}{\epsilon E}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2 \cdot 20)$$

の所で，V(x)は最大となり，ポテンシャルの高さが

$$\Delta\phi = \left(\frac{e^3 E}{\epsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad (2 \cdot 21)$$

従って，熱電子放出に関するRichardsonの式は

$$j = AT^2 \exp\left(\frac{-e\phi + \Delta\phi}{kT}\right)$$

$$= AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \cdot \exp\left\{\frac{(e^3E/\epsilon)^{\frac{1}{2}}}{kT}\right\} \qquad (2 \cdot 22)$$

となり

$$\frac{d(\log j)}{dE^{\frac{1}{2}}} = \frac{(e^3/\epsilon)^{\frac{1}{2}}}{kT} \qquad (2 \cdot 23)$$

の関係が得られる。

しかしながら，実際の測定結果は log j対 $E^{\frac{1}{2}}$の直線性が得られても，（2・22）式のAの値としてのDushman 定数（120 amp/cm^2・deg^2）に比べて 10^{-3} も小さく，eφも著しく小さい。これらの問題に対して，電極表面の不均一性によって実効的な陰極電界が平均印加電界よりかなり高

いこと，陰極の表面状態が純金属の表面として取り扱い得ない事（例えば酸化被膜の存在）等が原因として考えられている。

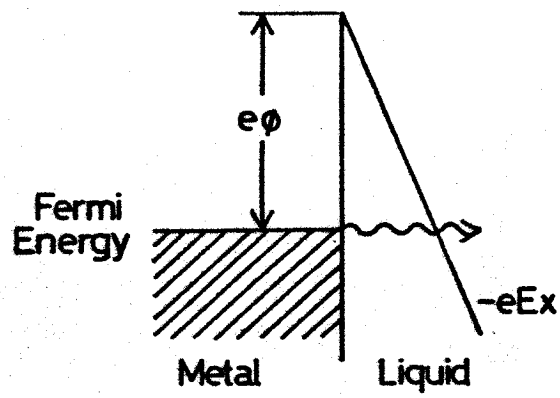
（a－2）冷陰極電子放出

Fowler・Nordheimによる冷陰極電界放出の理論[24]を液体の高電界電気伝導に適用するもので，R.B.Dronte[25]，W.B.Green[26]，及びD.W.Goodwin et al[27]等によって取り挙げられている。第2・6図に示すように，電界が非常に高くなるとトンネル効果で陰極から液体中への電子放出の可能性が生じる。

冷陰極電子放出理論によると，電流が

$$j = AE^2 \exp\left(-\frac{B}{E}\right) \qquad (2 \cdot 24)$$

に従って電界と共に変化する。但し，A，Bは陰極材料やその表面状態によって決まる定数である。普通，電界放出は10^6 V/cmぐらいの電界から盛んになり陰極表面の局部電界，したがって，表面のでこぼこの影響を強く受ける。



第2・6図　電界電子放出

(b)衝突電離理論

A.Nikuradse[1]は気体中の電気伝導に関するTownsendモデルを液体中に適用した。つまり，電子が電界Eによって加速されて液体分子に衝突し，これを電離するとして，電流の急増を示す電圧ー電流特性を説明した。陰極より放出された電子，又は，その他の原因により液体中に存在する電子は，低電界に於ては液体分子に付着して負イオンを形成するか，或いはポーラロンのような自己トラップ状態の電子として電気伝導に寄与しているが[2]，電界が高くなるにつれて電子エネルギーが増大し，自由電子になる可能性が生じ，これが液体分子を衝突電離し，電流増倍を誘起する。この時の電流は次のように表わされる。

$$j = j_0 \exp(\alpha dE) \qquad (2 \cdot 25)$$

この時，αは電離係数，dは電極間隔である。

(c)解離理論

これは，L.Onsager[28]やH.J.Plumley[29]等によって提案された理論である。

先ず，H.J.Plumleyの理論を述べる。

平行平板電極間にある液体の単位体積当りの分子数をN，その中で解離している正負イオンの密度と移動度を夫々n_+，n_-，μ_+，μ_-とすると，平均電界E_m下では次式が成立する。

$$\frac{dE}{dx} = -\frac{4\pi e(n_+ - n_-)}{\epsilon}$$

$$\int_0^l E\ dx = E_m\ l \qquad (2\cdot 26)$$

$$j = (n_+\mu_+ + n_-\mu_-)\,eE$$

$$\frac{d(n_-\mu_- E)}{dx} = -\frac{d(n_+\mu_+ E)}{dx} = NK(E) - An_+n_-$$

ここで，e：イオンの電荷，ϵ：誘電率，l：電極間隔，j：電流密度，K(E)：解離定数，A：再結合係数である。

これらの式を，陰極では$n_+=0$，陽極では$n_-=0$という境界条件を用いて，j及びE_mの関係を求めるのであるが，更に$\mu_+=\mu_-=\mu$，$E_m=E$と仮定して次の2つの場合について解く。

(i) μが大きく，K(E)および l が小さい時

この時は，空間電荷及びイオンの再結合を無視できるので（A＝0）

$$j = eNK(E)\ l \qquad (2\cdot 27)$$

(ii) μが小さく，K(E)及び l が大きい場合。

$$j = 2\mu eE\left\{NK(E)/A\right\}^{\frac{1}{2}} \qquad (2\cdot 27)$$

（2・27），（2・28）式は何れも電界の関数としてのK(E)を含んでいるが，K(E)は液体中の分子からイオンを取り出すための活性化エネルギーW(E)を用いて，

$$K(E) = C\cdot\exp(-W(E)/kT) \qquad (2\cdot 29)$$

となる。ここで，Cは定数である。外部電界が存在すると，W(E)は

$$W(E) = -\frac{e^2}{4\epsilon x} - eEx \qquad (2\cdot 30)$$

となり，電界のない場合に比べて，第2・7図に示したように，減少する。

この時の活性化エネルギー$W_F(E)$は

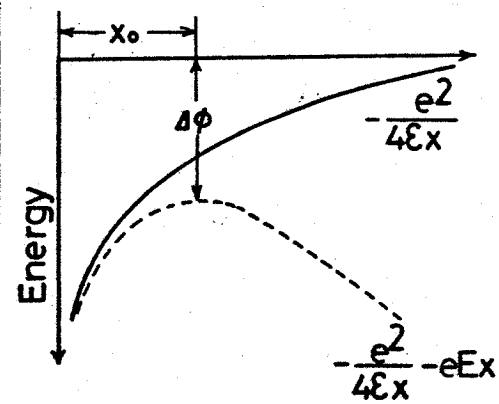
$$W_F(E) = W(E) - J\phi = W(E) - 2e^{3/2}(E/\epsilon)^{1/2} \qquad (2\cdot 31)$$

で与えられる。故に，電界が印加された時の解離定数は

$$K(E)=K_0\cdot\exp\left(\frac{2e^{3/2}(E/\varepsilon)^{1/2}}{kT}\right) \qquad (2\cdot32)$$

の形で表わされる。ここでK_0はE＝0に於ける解離定数である。

次に，L.Onsagerの理論[28]を簡単に述べる。電界が増加すると，分子をイオンに解離するのに要するエネルギーが減少する。その為，解離に対する平衡定数が増す。Onsagerによると，電界EにおけるK(E)は，次式で示される。



第2・7図　解離エネルギーの高電界での低下

$$K(E)=K(o)\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{77.2E}{\varepsilon T^2}\right)^{-3/4}\cdot\exp\left(\frac{77.2E}{\varepsilon T^2}\right)^{1/2} \qquad (2\cdot33)$$

再結合を無視し，移動度が電界に依存しないとすると，電流IはE$\sqrt{K(E)}$に比例するから，比例定数をAとすると，次の関係が得られる。

$$I=A\cdot E^{5/8}\cdot\exp E^{1/2} \qquad (2\cdot34)$$

以上のように，液体誘電体の高電界電気伝導に関する3つの考え方を個別に記述して来たが，実際にはこれらの機構が相互に影響を及ぼしながら，電気伝導に関与していると考えられる。

特に，衝突電離及び解離によって生成された正イオンは陰極に引きつけられ陰極前面に正イオンの空間電荷層を形成し，これが陰極近傍の電界を更に強めて陰極表面からの電子放出を容易にすると考えられている。従って空間電荷の存在が現象を一層複雑にしている。

以上を総合すると，液体誘電体の電気伝導機構について次のように要約できる。

(1)比較的低電界（＜0.1MV/cm）では，放射線や電界による不純物の解離に起因するイオン伝導が支配的である。

(2)電界が高くなると解離度が電界と共に増し，キャリア数が増大する。

(3)更に高電界になると，陰極からの電子放出が優勢になる。この電子放出は陰極の表面状態及びそれ迄に電気伝導に寄与してきた正イオンによる陰極近傍の空間電荷層によっても支配される。

(4)絶縁破壊直前の高電界に至ると電極近傍の液体分子は電離され液体中での電子による衝突電離が生じる。ここで発生した正イオンによる陰極電界の増強が，更に陰極から電子放出を助長するというK.A.Macfadyen[30]が提唱したポジティブ・フィードバック（positive feed－back）を通じてますます導電電流が増大する。

§ 2・3　液体誘電体の絶縁破壊機構

液体誘電体の絶縁破壊現象は，電気工学の分野に於て重要な研究課題であるばかりでなく，物性物理学の分野に於ても重要な問題として，今世紀初頭より多くの研究が成されて来た。しかしながら，破壊の本質的な機構の理論的，統一的解明は不十分である。現在迄に提唱された破壊理論を大別すると，次の4つになると考えられる。

(1)　電子破壊理論

(2)　空間電荷破壊理論

(3)　気泡（バブル）破壊理論

(4)　浮遊粒子破壊理論

以下に於ては，上述の4つの破壊理論の要点を述べて行く。

<2・3・1> 電子破壊理論

液体中での電子の平均自由行程をλ，電荷をeとすると，電界Eの下で電子が衝突から次の衝突までに電界から得るエネルギーは$eE\lambda$と考えられる。一方，液体中では，電子は液体分子と衝突してそのエネルギーを失う。電界から得るエネルギー利得と，分子との衝突で失なうエネルギー損失のバランスから電子の平均エネルギーが決定される。

A.von Hippel[31]は，液体中で電子がエネルギーを失なう機構として固体の場合と同様に液体分子の分子振動へのエネルギー変換を考えた。この時，量子論によると固有振動数νの分子振動に1回の衝突で与えられるエネルギーは$h\nu$（h：Planck定数）である。従って衝突と衝突の間に電子が電界から得るエネルギーが毎回の衝突によって失なうエネルギーよりも大きくなれば，電子は分子振動に打ち勝ち，イオン化エネルギーまで加速され，分子の衝突電離，即ち，電子雪崩が起こり破壊する。このような雪崩破壊電界をE_Bとすると，上述の条件は

$$eE_B\lambda = C\cdot h\nu \qquad (2\cdot 35)$$

となる。ここでCは1に近い定数である。故に，電子雪崩による破壊電界は

$$E_B = C\cdot\frac{h\nu}{e\lambda} \qquad (2\cdot 36)$$

のように求まり，平均自由行程に逆比例する。この（2・36）式は，全ての電子が電離エネルギー迄加速される条件であるが，この式よりも低い電界から電離エネルギーまで加速されて電離を行なう。このような揺らぎ過程で電子が単位距離移動する間に電離をする回数，即ち，電離係数αは固体の場合と同様に

$$\alpha = \frac{1}{\lambda}\cdot\exp\left(-\frac{ch\nu}{eE\lambda}\right) = \frac{1}{\lambda}\cdot\exp\left(-\frac{E_B}{E}\right) \qquad (2\cdot 37)$$

で与えられる。今，電極間隔をdとすると，ここで生ずるイオン数nは，αdとなるので，（2・37）式より

$$\alpha = \frac{n}{d} = \frac{1}{\alpha} \cdot \exp\left(-\frac{ch\nu}{eE\lambda}\right)$$

$$E = \frac{ch\nu}{e\lambda \ln(d/n\lambda)} \qquad (2 \cdot 38)$$

となり，液体の破壊強度は，電極間隔dの対数と双曲線的関数をもつ[32]。

次に，（2・36）式から破壊電界E_Bと炭化水素液体の分子構造，密度の関係を考える[33]。炭化水素分子の分子振動の振動数をいろいろな基について赤外線吸収から求めた結果は第2・5表のようになる[34]。

今，分子密度Nの液体を考える。1つの分子はいろんなCHグループ（基）から構成されているとし，i種の基の電子の衝突断面積をQ_i，1分子中のi種の基の数をn_iとすると，その液体中の電子の平均自由行程λは次式で与えられる。

$$\lambda = \frac{1}{N \cdot \sum_i n_i Q_i} \qquad (2 \cdot 39)$$

Group	Stretching wave number (cm^{-1})	$h\nu$ (eV)
CH_1, CH_2, CH_3	2960	0.37
C-C	890～1000	0.11～0.14

Group	Bending wave number (cm^{-1})	$h\nu$ (eV)
CH_3	1000	0.12
CH_1, CH_2	1450	0.185
Benzene ring (CH)	～3000	～0.37

第2・5表　炭化水素分子の基の分子振動数

（2・39）を（2・36）に代入すると破壊電界E_Bとして

$$E_B = C \cdot \frac{h\bar{\nu}_i}{e} \cdot N \sum_i n_i Q_i \qquad (2 \cdot 40)$$

が求まる。但し，$\bar{\nu}_i$は分子振動数の平均値である。この式より，破壊電界は同じ系列の炭化水素液体では密度Nに比例することがわかる。今，n個の炭素原子から成る直鎖状炭化水素液体に於ては，第2・8図のように，半径がr（2r＝5.2Å），C−C結合の直鎖軸方向の長さがh_0（h_0＝1.54 sin 55°＝1.26Å）の円筒状の模型で示される。そうすると，電子に対する1つの分子の衝突断面積Qは

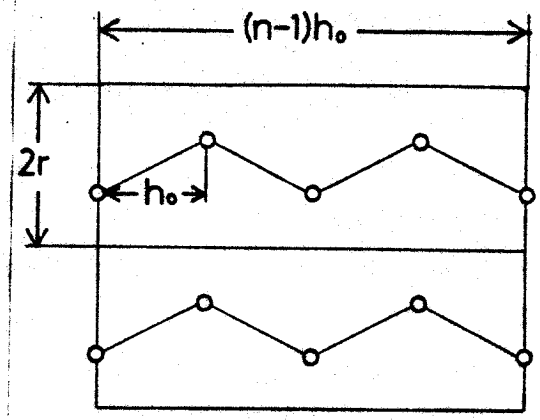
$$Q = \sum_i Q_i = 2rh_0 \cdot (n-1) \qquad (2 \cdot 41)$$

となる。それ故，単位体積当たりの実効衝突断面積Sは次のようになる。

$$S = Qp = 2rh_0(n-1)\cdot\frac{\rho}{M}\cdot N \qquad (2\cdot 42)$$

ここで，$p=\rho N/M$ は単位体積当たりの分子数，ρ は密度，Mは液体の分子量，NはAvogadro数である。

（2・42）式のSは，$N\sum_i n_i Q_i$ に等しいので，（2・40）式は次のようになる。



第2・8図　直鎖状炭化水素の模型図

$$E_B = C\cdot\frac{h\bar{\nu}_i}{e}\cdot 2rh_0(n-1)\cdot\frac{\rho}{M}N = A(n-1)\cdot\frac{\rho}{M} \qquad (2\cdot 43)$$

但し，$A = C\cdot h\bar{\nu}_i\cdot 2rh_0N/e$ である。

このように，E_Bは$(n-1)\rho/M$に比例するようになる。I.Adamczewski[83]は，A.H.Sharbaugh et al[85]のデータを整理して，種々の炭化水素液体の破壊電界の実測値と，$(n-1)\rho/M$ が直線に載るという事を示した。又，破壊電界は温度と共に減少するが，（2・43）式でρが温度と共に減少することを考えると一応理解できる。

<2・3・2> 空間電荷破壊理論

D.W.Goodwin et al[27]，D.W.Swan[36]等によって提唱された理論で，多重雪崩破壊に相当する。液体中の電子の衝突電離作用によって正イオンが発生し，このイオンは陰極直前に空間電荷層を形成する。この時，陰極直前の電界が強められ結果として陰極からの電子の電界放出を助長するという一種の正帰還系を考え，ある電界以上でこの系が不安定になり絶縁破壊が起こると考えるものである。

今，陰極電界をE_cとすると，陰極からの電子の電界放出による電子電流j_cは，（2・24）式のようにA，Bを電極，液体による定数として次式で考えられる。

$$j_c = AE_c^2\cdot\exp\left(-\frac{B}{E_c}\right) \qquad (2\cdot 44)$$

一方，陰極から出た電子は衝突電離を繰り返しながら陽極へ進み，生じた正イオンは陰極前面にたまり陰極電界E_cを印加電圧による平均電界E_0よりも増やそうとする。電流連続の式とPoisson

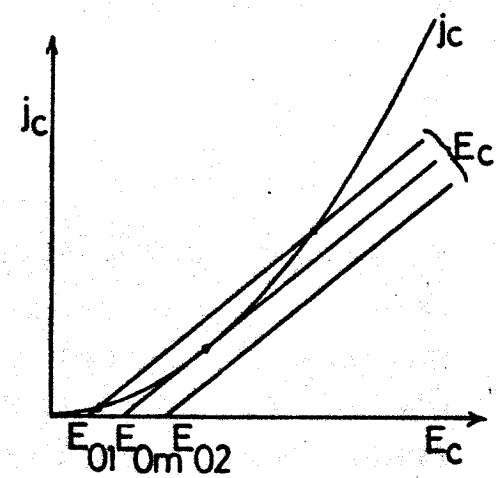
の空間電荷の式より，陰極電界を求めると

$$E_c = E_o + \frac{2\pi j_c l}{\varepsilon \mu_+ E_o} \cdot \exp(\alpha l) \qquad (2 \cdot 45)$$

となる。ここで，α，l，ε，μ_+は，夫々，電子の電離係数，電極間隔，液体の誘電率，正イオン移動度である。

（2・44），（2・45）式より，j_c と E_c の関係を色々の平均電界 E_o について示すと第2・9図のようになる。

つまり，平均電界E_oが図のE_{om}よりも小さい場合は，2つの曲線は有限な電流値で交点を持つが，E_{om}より大きい電界では，電流の極めて大きい所を除いて交点を持たなくなり絶縁破壊が起こる。



第2・9図　衝突電離と陰極からの電子の電界放出による破壊電界の求め方

<2・3・3> 気泡（バブル）破壊理論

液体の絶縁破壊電界が外部圧力と共に増加することをK.C.Kao et al[37]は，パルス幅4.5μsecの矩形波電圧を用いて，示した。そこで，K.C.Kao[38]は，次のような気泡の発生機構を考えた。

1）電極の割れ目とか凹みに存在するガスが成長する。

2）液体の表面張力に打ち勝って発生する表面電荷の静電反撥作用。

3）充分エネルギーを有する電子が液体を解離させ，気体を発生させる。

4）液体中の不純物が電気伝導を助長し，熱を発生して液体を蒸発させる。

5）陰極表面の突起部分に電流が集中し，発生した熱エネルギーが液体を蒸発させる。

A.H.Sharbaugh et al[39]は，陰極からの放出電子に基づいた伝導電流の熱によって液体が蒸気となり泡を形成するという考えに立脚して，この泡内での破壊が液体全体の破壊につながるとした。今，温度T_a〔K〕のm〔g〕の液体を沸点T_b〔K〕まで熱し，気泡を発生させるためのエネルギーΔHは

$$\Delta H = m\,(C_p\,(T_b - T_a) + l_b) \qquad (2 \cdot 46)$$

となる。ここで，C_p，l_b は液体の比熱及び蒸発の潜熱である。更に，陰極からの電子注入に対する空間電荷効果，液体の流動を考慮し，半経験的に，陰極突起付近の液体の単位面積当たり電子注入によって与えられるエネルギーWを

$$W = AE^n \tau \qquad (2 \cdot 47)$$

と置いた。ここで，A，E，τ は，夫々，定数，平均電界強度，流動する液体の小突起付近滞留時間であり，nは空間電荷制限電流に関する定数で，$\frac{3}{2}$ から2の間にある。故に，気泡熱破壊説の破壊条件，即ち，気泡発生の条件は，(2・46)，(2・47)式より

$$AE_B^n \tau = m \left\{ C_p (T_b - T_a) + l_b \right\} \qquad (2 \cdot 48)$$

となり，破壊電界 E_B が求まる。この理論は，圧力が高くなると T_b が高くなる事より液体の絶縁破壊の圧力効果を説明することができる。

<2・3・4> 浮遊粒子破壊理論

不純物を含む液体では，不純物の誘電率が液体のそれよりも大きければ不純物は静電力の為に拡散や粘性に抗して，ギャップ間に集まり，その不純物がギャップ間を短絡して破壊する可能性がある。この理論は，J.A.Kok[40] によって提唱されたものである。

それによると，電圧印加後の時間 t_b の時，半径 r の粒子がブリッジを完成して E_B なる電界で破壊すると，破壊条件式は

$$t_b g^4 r^7 (E_B^2 - E_0^2)^2 N^2 = A\eta^2 \qquad (2 \cdot 49)$$

となる。ここで，E_0 は $t_b \to \infty$ にした時の破壊電界（直流破壊電界）で

$$(g^2 - 1) r^3 E_0^2 = 2kT \qquad (2 \cdot 50)$$

から与えられ，$r^{-3/2}$ に比例する。ここでN，η，g，Aは，夫々，浮遊粒子密度，粘度，電極面の突起による局部電界増加率，定数である。

これら(2・49)，(2・50)からわかるように，浮遊粒子の半径が小さいとこの機構による破壊電界が著しく増加する。したがって，液体をフィルターなどでろ過して，粗い粒子を除去すると，破壊電界が向上する事が理解される。

§2・4 結　言

これ迄述べて来た液体誘電体の高電界電気伝導及び絶縁破壊に関する現在迄の研究の概略から明らかなように，実験的にも液相での衝突電離作用を肯定する要素と否定する要素があって，基礎的過程が今だに明らかになっていない。更に，絶縁破壊電界近傍での電子，イオンの挙動，例えば，ドリフト移動度などに対して，不明な点が多い事などが重なって，基本的過程を解析し破

壊機構を明白にする事は非常に困難である。気泡理論や浮遊粒子破壊理論は，液体中に微粒子・溶解ガス・水分などが存在する場合には有用であるが，不純物の介在に基づく2次的因子を出来るだけ除去した場合は，絶縁破壊の基本的機構として，陰極からの電子放出とこれらの放出電子による液体分子の衝突電離増倍作用が考えられる。勿論，この機構には，正イオンによる正帰還機構も加わる場合もある。即ち，K.A.Macfadyen等[27)30)]によって提唱されているように，直流及び過電圧の小さいパルス電圧による破壊の場合は，多重電子雪崩（multi-electron avalanche）による絶縁破壊が起こる可能性がある。これに対して，正イオンによる空間電荷効界が全く関与しない単一電子雪崩（single electron avalanche）による絶縁破壊は，例えば過電圧の大きいパルス電圧による絶縁破壊の場合で，この時は，電子雪崩の発生の為に，陰極からの初電子の供給が充分になされ，唯一回の電子雪崩によって絶縁破壊が完了する。従って，液体誘電体の絶縁破壊に対しては次の事柄が重要視され，それらが互いに影響し合って破壊を完成すると考えられる。

1）陰極から何らかの形で電子が放出される。

2）液体中に於いて電子増倍又はイオンの蓄積が存在する。

3）空間電荷により電界の歪みを生じ，電子放出が強められ，更に陰極上のイオン層を増して，陰極金属の仕事関数が下げられる。

これらの考え方をまとめたものが，液体の絶縁破壊に関する電子論及び空間電荷理論であるが，今だに定性的な議論の域を出ていないのが現状である。

以下の各章に於ては，nanosec，μsec 矩形波電圧パルス及びレーザー光を用いて行なった極低温液体（He，窒素）や炭化水素液体の絶縁破壊現象に関する研究成果を述べて行く。

第二章　参考文献

1) A.Nikuradse; Z. Tech. Phys. vol.10 (1929) p.641
2) P.Chong and Y.Inuishi; Tech. Rept. Osaka Univ. vol.10 (1960) p.545
3) L.Meyer and F.Reif; Phys. Rev. vol.110 (1958) p.279
4) W.F.Schmidt and A.O.Allen; J. Chem. Phys. vol.52 (1970) p.4788
5) O.H.LeBlanc; J. Chem. Phys. vol.30 (1959) p.1443
6) K.D.Metzmatcher and J.E.Brignell; J. Phys. D: Appl. Phys. vol.3 (1970) p.L-5
7) G.Aniansson; Phys. Rev. vol.98 (1955) p.300
8) L.S.Miller, S.Howe and W.E.Spear; Phys. Rev. vol.166 (1968) p.871
9) R.B.Bird, W.E.Stewart and E.N.Lightfoot; "Transport Phenomena" (John Wiley & Sons) (1960) p.513
10) 犬石，中島，川辺，家田；誘電体現象論（電気学会）(1973) p.249
11) P.H.Tewari and G.R.Freeman; J. Chem. Phys. vol.49 (1968) p.4394
12) L.Meyer, H.T.Davis, S.A.Rice and R.J.Donnelly; Phys. Rev. vol.126 (1962) p.1927
13) H.T.Davis, S.A.Rice and L.Meyer; J. Chem. Phys. vol.37 (1962) p.947, p.2470
14) D.W.Swan; Proc. Phys. Soc. vol.83 (1964) p.659
15) N.R.Kestner and J.Jortner; J. Chem. Phys. vol.59 (1973) p.26
16) W.F.Schmidt; Private communication
17) W.F.Schmidt, G.Bakale and U.Sowada; J. Chem. Phys. vol.61 (1974) p.5275
18) B.G.Bagley; Solid State Commun. vol.8 (1970) p.345
19) M.H.Cohen and J.Lekner; Phys. Rev. vol.158 (1967) p.305
20) A.H.Sharbaugh and P.K.Watson; Progress in Dielectrics vol.4 (1962) p.199
21) I.Adamczewski; "Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids" (Taylor & Francis, London) (1968) chap.18
22) E.B.Baker and H.A.Boltz; Phys. Rev. vol.51 (1937) p.275

23) W.E.LePage and L.A.DuBridge; Phys. Rev. vol.58 (1940) p.61
24) R.H.Fowler and L.Nordheim; Proc. Roy. Soc. London vol.A119 (1928) p.173
25) R.B.Dronte; Industr. Eng. Chem. vol.32 (1940) p.1529
26) W.B.Green; J. Appl. Phys. vol.26 (1955) p.1257
27) D.W.Goodwin and K.A.Macfadyen; Proc. Phys. Soc. vol.B-66 (1953) p.85
28) L.Onsager; J. Chem. Phys. vol.2 (1934) p.599
29) H.J.Plumley; Phys. Rev. vol.59 (1941) p.200
30) K.A.Macfadyen; Brit. J. Appl. Phys. vol.6 (1955) p.1
31) A. von Hippel; J. Appl. Phys. vol.8 (1937) p.815
32) A.H.Sharbaugh, J.K.Bragg and R.W.Crowe; J. Appl. Phys. vol.26 (1955) p.432
33) I.Adamczewski; "Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids" (London, Taylor & Francis) (1968) p.385
34) T.J.Lewis; J. Appl. Phys. vol.26 (1955) p.1405, vol.27 (1956) p.645
35) A.H.Sharbaugh, R.W.Crowe and E.B.Cox; J. Appl. Phys. vol.27 (1956) p.806
36) D.W.Swan; Proc. Phys. Soc. vol.78 (1961) p.423
37) K.C.Kao and J.B.Higham; J. Electrochem. Soc. vol.108 (1961) p.522
38) K.C.Kao; Nature vol.208 (1965) p.279
39) A.H.Sharbaugh and P.K.Watson; Progress in Dielectrics vol.4 (1962) p.244
40) J.A.Kok; "Electrical Breakdown of Insulating Liquids" (London Philips Technical Library, Cleaver-Hume) (1961) chap.V
41) U.Sowada, G.Bakale, K.Yoshino and W.F.Schmidt; Proc. 5th Intern. Conf. Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids (1975) p.1
42) 吉野, U.Sowada, W.F.Schmidt; 電気学会論文誌 vol.97-A (1977) p.355

第3章　液体ヘリウムの絶縁破壊現象

§3・1　緒　　言

序論に於て述べたように，最近，エネルギー需要の急速な増加に対応するため新しいエネルギー資源の開発と，低損失大容量のエネルギー輸送・貯蔵方式の開発に大きな関心が払われている。その中でも，超電導を利用した超電導マグネット（電力貯蔵用）[1]，磁場閉じ込め核融合用[2]，超電導ケーブル[4)~6)]，超電導電気機器（直流機[7]，交流同期機[8]，等）超電導磁気浮上列車[9]等は最も有望視され，各方面で鋭意研究が行なわれている。それらに於ては，液体ヘリウム（He）が，冷却材料は勿論の事，絶縁材料としても使用される事が考えられている。その為に，液体Heのいろいろな状態での誘電，絶縁特性の研究が，注目を集めるようになってきた。

一方，液体Heはλ（ラムダ）点温度（2.172K）を境にして，それ以上の温度に於てはHe I，それ以下ではHe IIに分けられ，He IIでは超流動現象[10]やボルテックスリング（vortex ring）[11]の形成など物性論的に非常に興味深い現象が見られる。このような液体Heの電気伝導については，以前から実験的にも理論的にも活発に研究が行なわれて来ているが[12)~20)]，それらは殆ど低電界電気伝導に関するもので，絶縁破壊電界近傍での高電界電気伝導及び電気伝導から破壊への進展の機構についての研究は極めて少ない。又，液体Heの絶縁破壊については，破壊電圧値を求めている実験がある程度で[21)~25)]，詳細な機構については依然不明な点が堪だ多い。更に，液体Heは，液体アルゴン（Ar）や液体窒素[26]等の低温液体と同様に分子構造が非常に簡単な形をしており，又，有機液体の場合に問題になる，破壊による液体の汚濁も無視できると考えられるので，絶縁破壊機構を考察する上で極めて有効であろうと思われる。

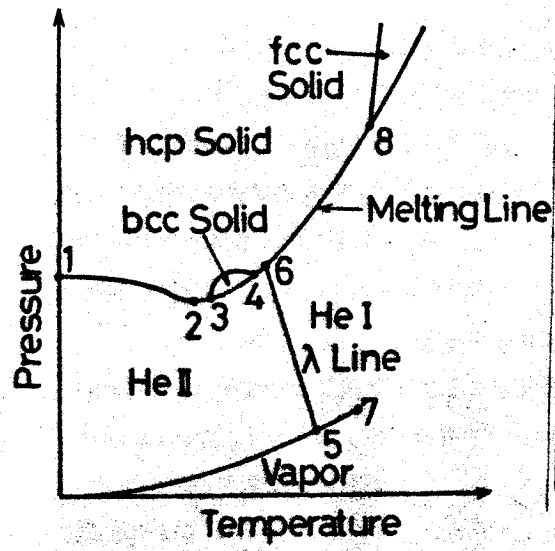
本章に於ては，以上のような観点，つまり超電導応用機器の絶縁材料としての観点と，物性論的な観点に立脚して，4.2K以下での液体Heのパルス破壊電圧特性，破壊時間遅れ特性についての研究成果を述べ，破壊電界近傍での高電界電気伝導，絶縁破壊機構について検討する。

§3・2　液体ヘリウムの基本的性質

<3・2・1> 液体Heの物性

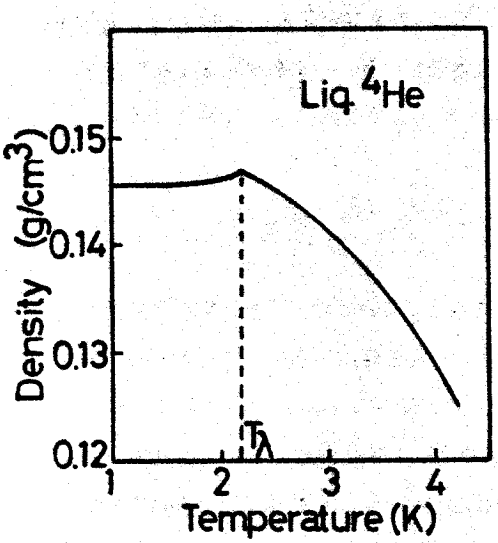
Heは，よく知られているように，非常に特異な物質である。Heは常圧下では絶対零度に於ても液体状態であり，自然に安定に存在する^{4}Heと原子炉中で人工的に作られる安定な同位元素^{3}Heがある。（但し，本論文に於ける液体Heは^{4}Heを指し，以下は^{4}Heのみについて述べて行く）

^{4}Heの状態図は，第3・1図に示すように[10]，通常の液体と非常に異なっているのがわかる。又，λ線を持っている。これは，通常の単原子液体に類似の常流動状態（He I）と超流動状態（He II）との境界線である。このHe IIの状態は，金属に於ける超電導状態と本質的に同じもので，巨視的な量子効果が見られる。

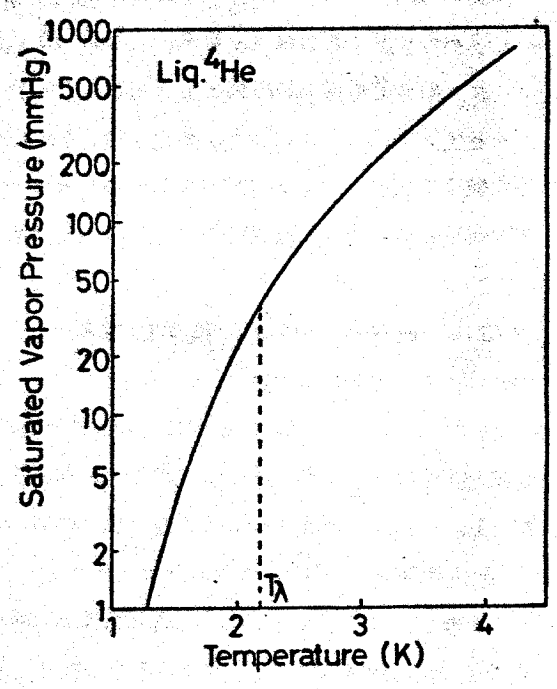


	Press. (atm)	Temp. (K)
1. P_{melt} (0 K)	32.4	0
2. Minimum P_{melt}	24.96	0.775
3. bcc-hcp-Fluid	25.93	1.463
4. bcc-hcp-Fluid	29.67	1.771
5. λ Line (Saturated Vapor Pressure)	0.0497	2.172
6. P_{melt} - λ Line	29.74	1.7633
7. Critical Point	2.26	5.1994
8. hcp-fcc-Fluid	1050	14.9

第3・1図 ^{4}Heの状態図

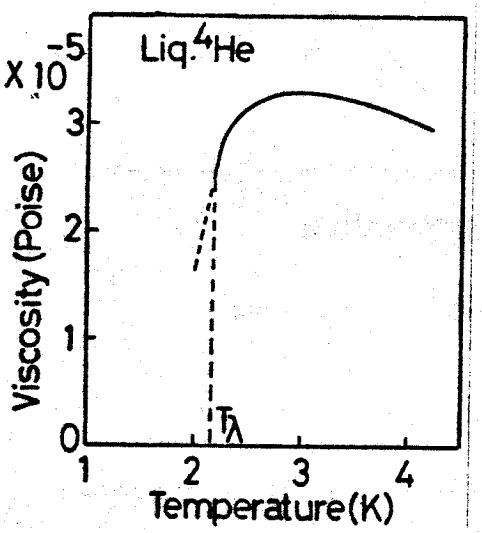


第3・2図 液体 ^{4}Heの密度

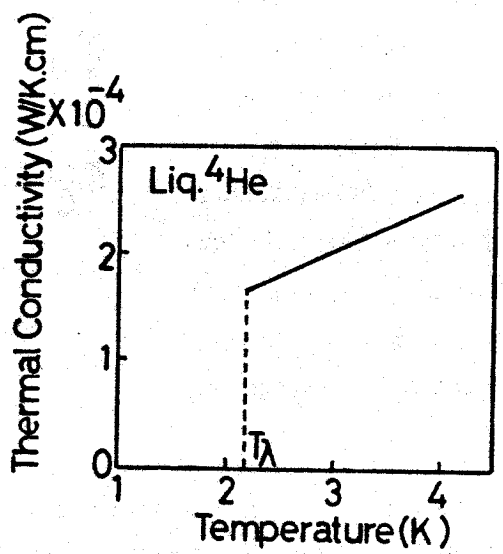


第3・3図 液体 ^{4}Heの飽和蒸気圧

更に，第3・2図に液体 ^{4}H の密度の温度依存性[27]，第3・3図に飽和蒸気圧と温度の関係[28]，第3・4図に粘性率の温度依存性[29]（λ点以下では測定方法や条件によって流動の性質が異なるので，いわゆる粘性率を定義できない），第3・5図にHe I 領域での熱伝導率の温度依存性[30]（λ点以下では熱の伝達速度は非常に大きくなり，熱の良導体である銀よりも大きくなる。しかしながら，λ点以下では2流体的性質のために熱伝導率は定義できない。）を示す。



第3・4図　液体 ^{4}Heの粘性率



第3・5図　液体 ^{4}He I の熱伝導率

＜2流体モデル＞

超流動Heに於ける，熱伝導や粘性率の異常などは，通常の液体と同じ思考方法では説明できない。そこで，導入されたのが2流体モデル，つまり，超流動Heは，超流動成分と常流動成分との混合系のように振る舞い，且つこれら2つの成分は，夫々，

超流動成分：密度＝ρ_s，粘性係数＝0，エントロピー＝0

常流動成分：密度＝ρ_n，粘性係数＝η_n，エントロピー＝σ_n

であるとする概念である。

このように2つの成分を考えると，ρ_s/ρ（ρ：全体の密度）は，λ点以上の温度では零で，λ点以下では温度の低下と共に増加して，絶対零度で1になる（つまり，液体全系が完全な超流動になる）と考えられる。これを第3・6図に示す。

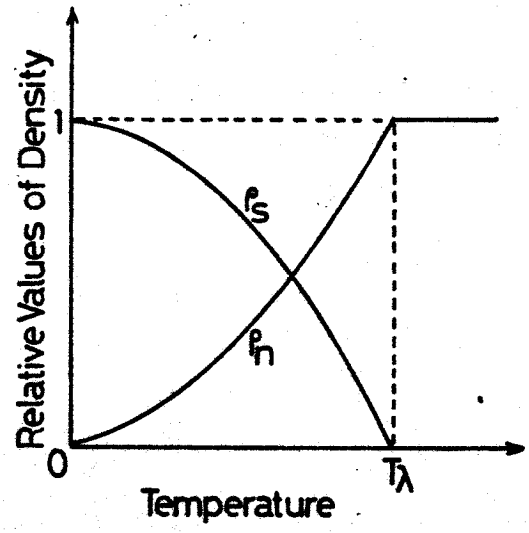
これを数式に表わすと

$$\rho = \rho_s + \rho_n \qquad (3・1)$$

のようになる。

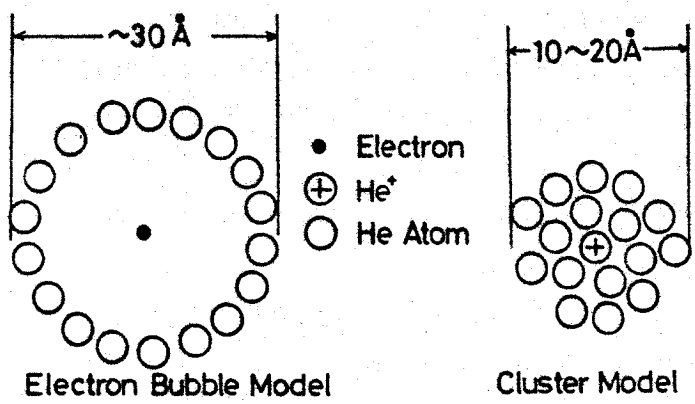
<3・2・2> 液体He 中の荷電粒子

液体He 中の荷電粒子の研究も古くから行なわれているが，それらは特徴的な構造をしている。先づ，電子は液体Heの中では自由な状態では存在せず，周囲のHe 原子中の核電子とPauli リパルジョンを引き起こし，あわせて零点エネルギーをなるべく小さくするという要請から真空のキャビティを作り，その中に電子1個がおさまっている（electron bubble model）[15]。C.G.Kuper [14] によると，その電子バブルは半径 15 Åで有効質量 10 ^{2}He 原子に相当すると考えられている。



第3・6図　ρ_s と ρ_n との関係

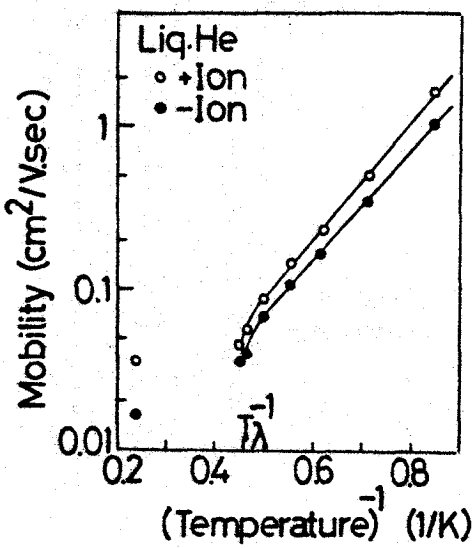
又，正イオンについては，K.R.Atkins [13] が次のように考えた。He^+ は，そのプラス電荷による誘電分極エネルギーで，他のHe 原子を寄せ集め半径約 5～10 Åのクラスター状なっている。（cluster model ,又は，snow ball model）。これらのモデルを第3・7図に示す。



第3・7図　electron bubble model と cluster model

これらの荷電粒子の低電界での電気伝導の研究は活発に行なわれているが[12) 15) 19)]，ここでは，第3・8図にL.Meyer et al[12)]の得た移動度の温度依存性を示しておく。これから特徴的な事は，正イオンの移動度の方が負イオンの移動度よりも大きいという事と，He Iでは移動度に温度依存性は殆ど見られないが，λ点を越えてHe IIに入ると移動度は温度の低下と共に急激に大きくなるという事である。

しかしながら，これら荷電粒子の振る舞いの研究は，殆ど全てが低電界条件でのもので，高電界領域での研究は，実験の困難さの為に殆ど知られていないのが現状である。

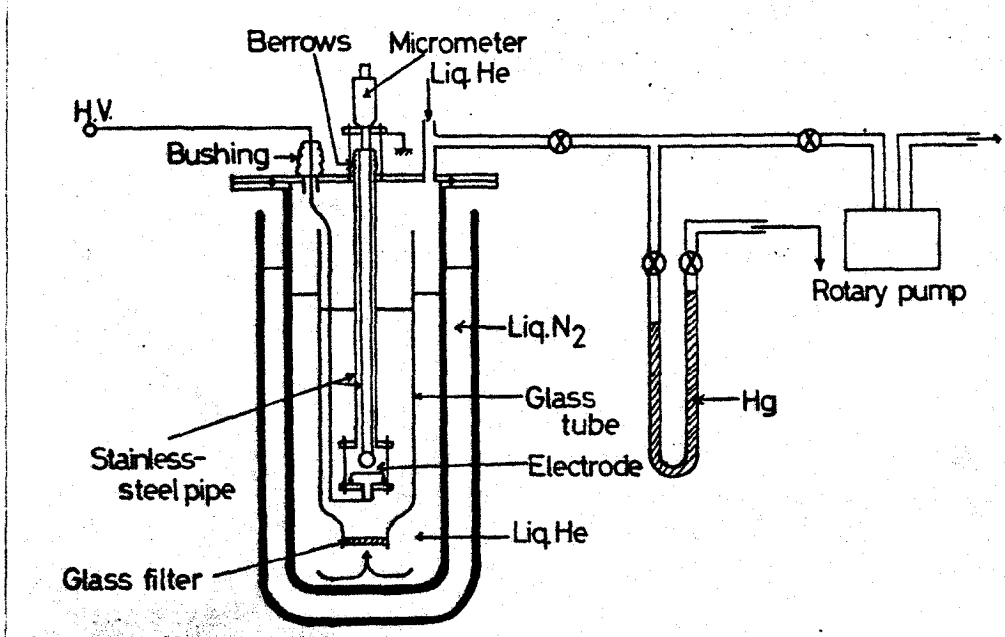


第3・8図　液体He中のキャリアの移動度

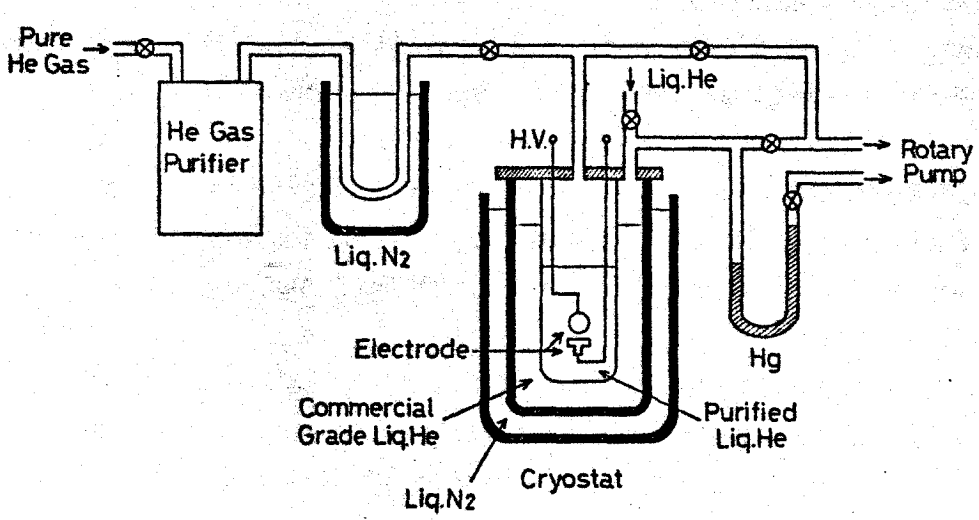
§3・3 実験装置及び方法

液体Heの実験に於ては，実験の目的に合わせ，2種の実験装置を使い分けた。第3・9図(a)に商用液体Heの絶縁破壊装置の概略図を示す。電極部は，下部電極が固定になっており，上部電極はステンレスパイプを介してフランジ上のベローズに半田付けされているので可動になっている。電極間隔の調節はベローズを介してマイクロメータヘッドで行なった（マイクロメータヘッドの誤差は±1μm以内である）。高電圧端子は，フランジ上に取り付けられたブッシングに接続され，そのブッシングとヘリウムデュワー内の下部電極とは直径2mmのステインレスパイプでつながっている。

試料として用いた商用液体Heは，大阪大学低温センターから供給されたが，それを次のようにしてろ過した。予め，10^{-4} torr以下に真空引きされたヘリウムデュワー内には，底にガラスフィルター（メッシュ：～10μm）のついたガラス管（内径36mmφ）が入っており，その外側に液体Heを供給する。その液体Heは，ガラス管の底のフィルターを通って電極部のあるガラス管中に入る。



(a)



(b)

第3・9図　実験装置の概略図

次に，第3・9図(b)に，超高純度液体Heの絶縁破壊装置の概略図を示す。原理的には，(a)の場合と同じであるが，ヘリウムデュワー内が2槽（外槽，内槽）に分離独立しており，内槽（内径46mm$^{\phi}$）に電極部分が納められている。予め，系全体を10^{-4} torr以下に真空引きし，低温センターで外槽に液体Heが供給される。それから，外槽の液体Heをロータリーポンプでポンピングし温度を下げる。そしてHeガスボンベ（純度99.95％以上）のHeガスを，超高純度Heガス精製装置（日本純水素㈱製，不純物濃度0.1ppm以下：ゲッターを1000°Cに加熱し脱水還元を行なう）を通し，液体窒素温度で予冷し，デュワー内内槽で液化する。

これらの実験装置を用いた実験に於ては，液体Heの温度を下げる為に，ロータリーポンプでHe排気を行なった（温度範囲：1.7～4.2K）。又，温度の較正は，マノメーター（Hg）を用いて飽和蒸気圧を求め，F.G.Brickwedde[28]の較正表を用いて行なった（第3・3図）。

絶縁破壊は，主としてオシロスコープ上の矩形波電圧パルス波形の落ち込みから確認したが，ガラスデュワーの外側から肉眼で電極間の発光をも確認した。本実験に於ては1つの破壊電圧(界)値を得る為に，同一条件下で6～10回測定を行ない，又，パルス電圧印加は，空間電荷や気泡の影響を避ける為，1分以上の間隔で行なった。

(I) 電極構成

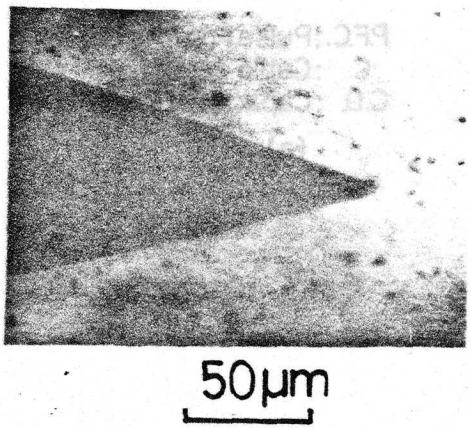
(i) 平等電界の場合

ステインレススティール製の球（9.5mm$^{\phi}$）—平板（15mm$^{\phi}$）電極構成で行なった。平板電極（下部電極）に矩形波高電圧パルスを印加した。電極は，研磨剤ピカール及びアルミナ（0.3μm）で研磨し，アセトン中で洗浄した。

(ii) 不平等電界の場合

針—平板電極構成で行なった。針電極はスティール製で，針先端の曲率半径は2～3μm，先端角は30°であった。（第3・10図）。

針は実験後に顕微鏡観察すると先端が少々傷んでいたが，実験開始直後と実験終了直前とに於て同一条件下で破壊電圧を測定した結果，殆ど破壊電圧の変化はなかった。又，平板電極は15mm$^{\phi}$のものを用いた。

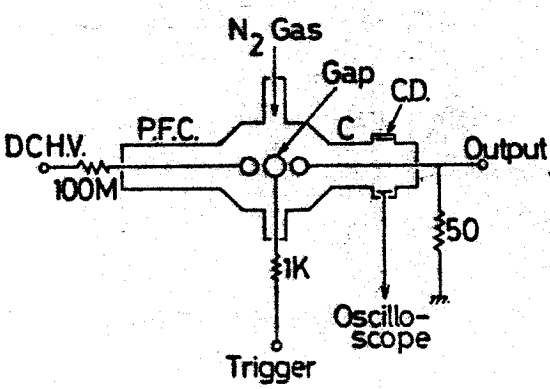


第3・10図　針電極先端の拡大写真

(II) 高電圧電源

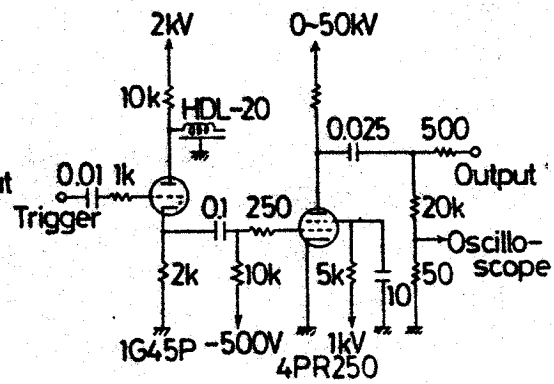
本実験では，2台の高電圧パルサーを用いた。1台はFletcher型の

ナノ秒矩形波パルサー（立ち上がり時間（t_r）:～2nsec，パルス幅（τ）：40～500 nsec），（第3・11図(a)電圧波形（c))もう1台は真空管4PR250 Cを用いたマイクロ秒矩形波パルサー（t_r：～0.1μsec，τ：0.5～6μsec）（第3・11図(b)：電圧波形（d））である[31]。nsecパルサーは，パルス整形ケーブルとして特性インピーダンス50Ωのポリエチレン充填絶縁形の同軸ケーブルを使用し，パルスの出力端のインピーダンス整合に無誘導形の50Ωの抵抗を用いている。パルス整形ケーブルの単位長さ当たりのインダクテンスをL，静電容量をCとすると，整形ケーブル中の波の進行速度vは（LC）$^{-1/2}$であるから，ケーブルの長さをlとすると遅延時間Tは$T=l/v=l(LC)^{1/2}$となる。従って，パルス整形ケーブルの充電電圧をV_0とした時の出力パルス波形は振幅$V_0/2$，パルス幅2Tの矩形波となる。使用したパルス整形ケーブルでは，長さ1mに付き10 nsecのパルス幅となる。これらのパルサーに，トリガースイッチにより単一パルスを発生させ，試料が絶縁破壊を起こすまで手動で電圧を上昇させて行った。

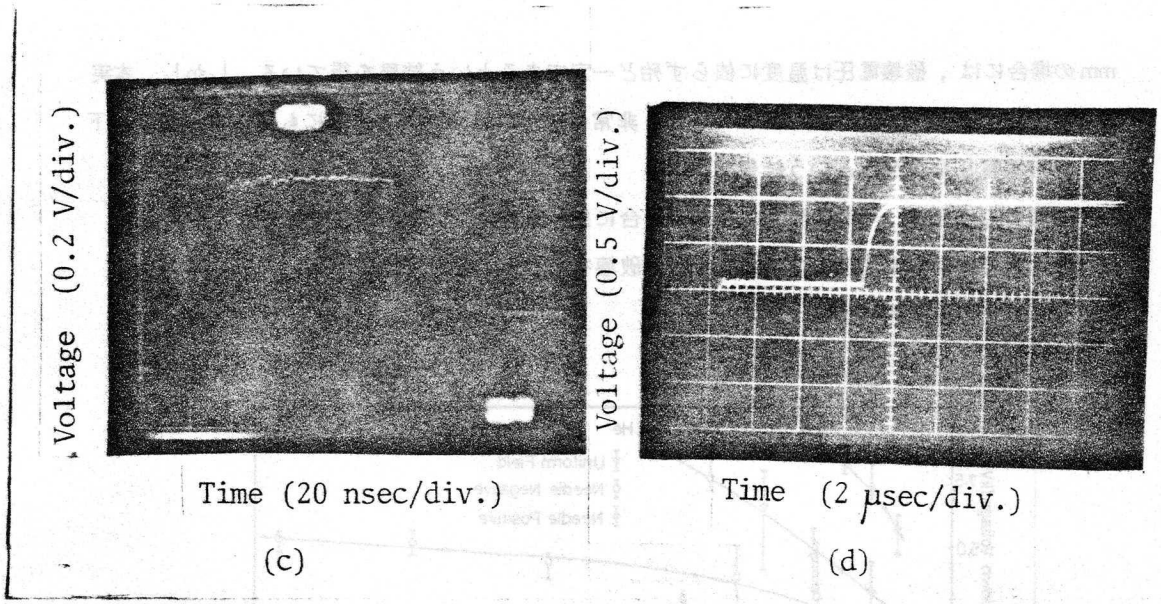


P.F.C.: Pulse Forming Cable
C : Cable (z=50)
C.D. : Capacitive Divider

(a)



(b)



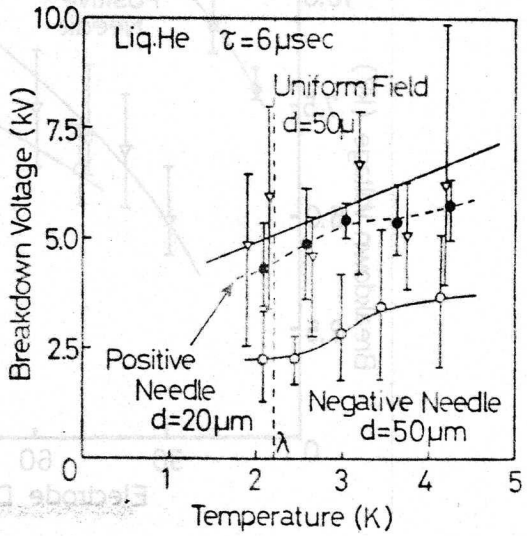
第3・11図　高電圧パルサーの概略図及び電圧波形

§ 3・4　絶縁破壊電圧に関する実験結果

<3・4・1> 温度依存性

第3・12図に，平等電界並びに不平等電界下での商用液体He の破壊電圧の温度依存性を示す（$\tau=6\mu$sec）。平等電界・負針（針電極；負極性）の場合が d=50 μm，正針（針電極；正極性）の場合が d=20 μm である。かなりのバラツキは存在するが，破壊電圧は温度が下がるにつれて低くなる。破壊電圧に関する限り，λ点を境にして特異な変化は見られない。但し，これはλ点以下での測定範囲が狭かったからかもしれない。

C.Blank et al[21]は，d=1 mm と d=0.5mm の場合，約2.5K 以上では破壊電圧は温度によらず殆ど一定であるが，2.5K 以下では温度と共に破壊電圧が除々に下がり，又，d=0.15

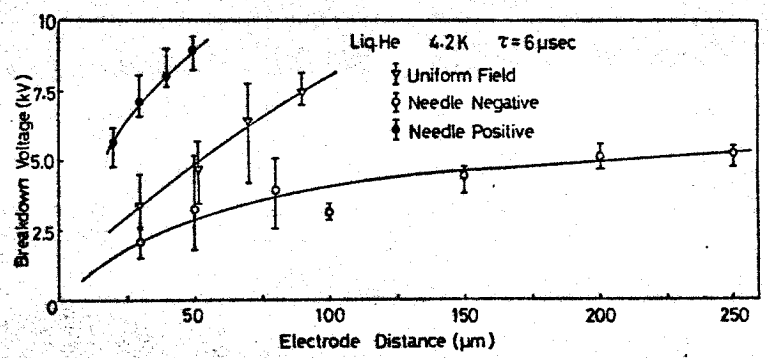


第3・12図　商用液体He の破壊電圧の温度依存性（$\tau=6\mu$sec）

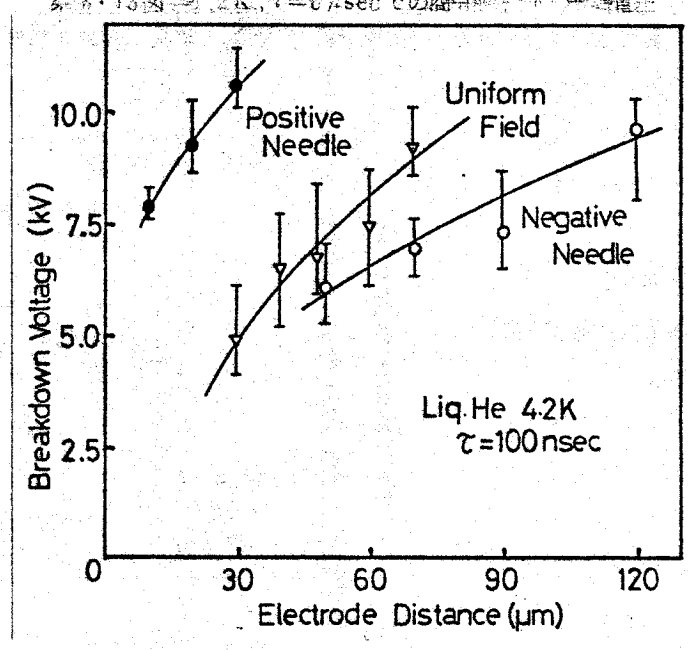
mmの場合には，破壊電圧は温度に依らず殆ど一定であるという結果を得ている。しかし，本実験に於ては，d=0.05mm，0.02mmという非常に短かい電極間隔であるにも拘らず，温度が下がると破壊電圧も下がるという結果を得た。

又，負針の場合は，平等電界及び正針の場合に比べ非常に低い破壊電圧であることがわかる。それ故，負電極から電子が液体中に注入され破壊を起こしている可能性が高い。

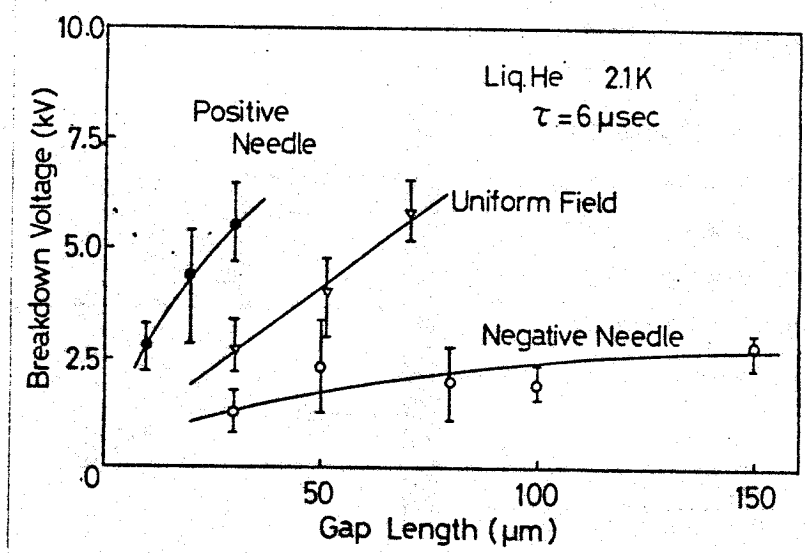
<3・4・2> 電極間隔依存性



第3・13図　4.2K，τ=6μsecでの商用液体Heの破壊電圧の電極間隔依存性



第3・14図　4.2K，τ=100nsecでの商用液体Heの破壊電圧の電極間隔依存性



第3・15図　2.1K，τ=6 μsec での商用液体He の破壊電圧の電極間隔依存性

第3・13図，第3・14図，第3・15図に夫々，4.2K，τ=6μsec，4.2K，τ=100 nsec，及び2.1K（λ点以下），τ=6μsec での商用液体He の破壊電圧の電極間隔依存性を，平等電界，不平等電界の両方について示した。これらの図より，He Ⅰ，He Ⅱとも，パルス幅に関係無く，電極間隔が長くなれば，破壊電圧は高くなるが，次第に増加の程度が緩かになる（つまり，破壊電界は，電極間隔が長くなれば，低くなる）。但し，この実験装置では，高電圧で気相の放電が起こる為に，4.2Kに於て～10KV，2.1Kに於て～7KVの電圧印加が限度であった。

同様の電極間隔依存性の結果は，J.M.Goldschvartz et al[22]やJ.Gerhold [24]によっても得られている。

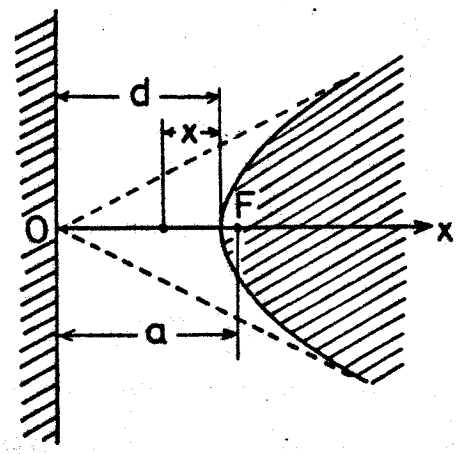
正針の破壊電圧は，負針の場合よりも高く，普通の炭化水素液体等の極性効果と逆の傾向を示す。これは，正・負キャリアの移動度の大小が液体He 中では，第3・8図のように，炭化水素液体等の場合と逆になる事と関連していると思われる。更に注目すべき事は，正針の破壊電圧が平等電界の場合よりも高いという，異常な極性効果が見られる事である。これを定性的に理解するために，針一平板電極構成から正針条件を考えてみる。R.Coelho et al [32]によると，第3・16図のような針一平板電極配置の単純双曲線近似に於て，針の中心軸に沿って針先端からxの距離にある点での電界強度$E^{NU}(x)$は，次式で表わされる。

$$E^{NU}(x) = \frac{aC}{x(2a-x)+(a-x)r} \qquad (3・2)$$

$$C = \frac{V}{\ln\left\{2(a/r)^{1/2}\right\}} \qquad (3\cdot3)$$

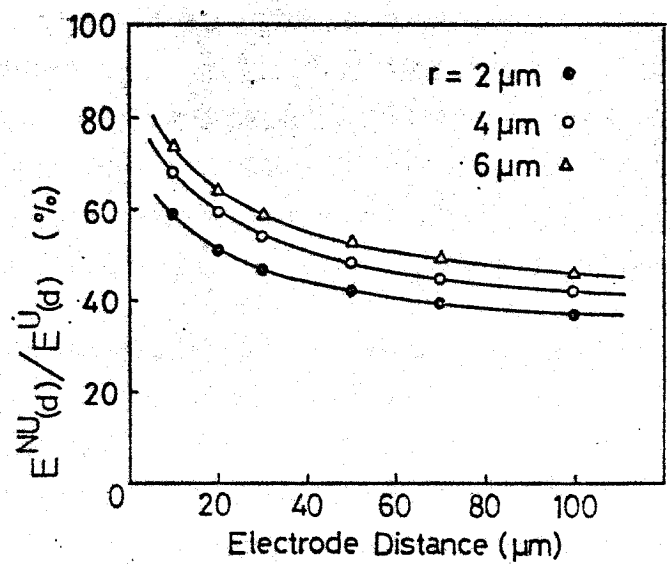
ここで，$a=d+r/2$，r；針先端の曲率半径，d；電極間隔，V；印加電圧，である。これらの式を使って，一定電圧V印加時に於ける平板電極表面での電界強度 $E^{NU}(d)$ を計算し，球一平板電極系（平等電界）に於ける電界強度 $E^{U}(d)$ $(=V/d)$ との比をとると

$$\frac{E^{NU}(d)}{E^{U}(d)} = \frac{ad}{d(2a-d)+(a-d)r} \cdot \frac{1}{\ln\left[2(a/r)^{\frac{1}{2}}\right]} \qquad (3\cdot4)$$



第3・16　針一平板電極系の双曲線近似模式図

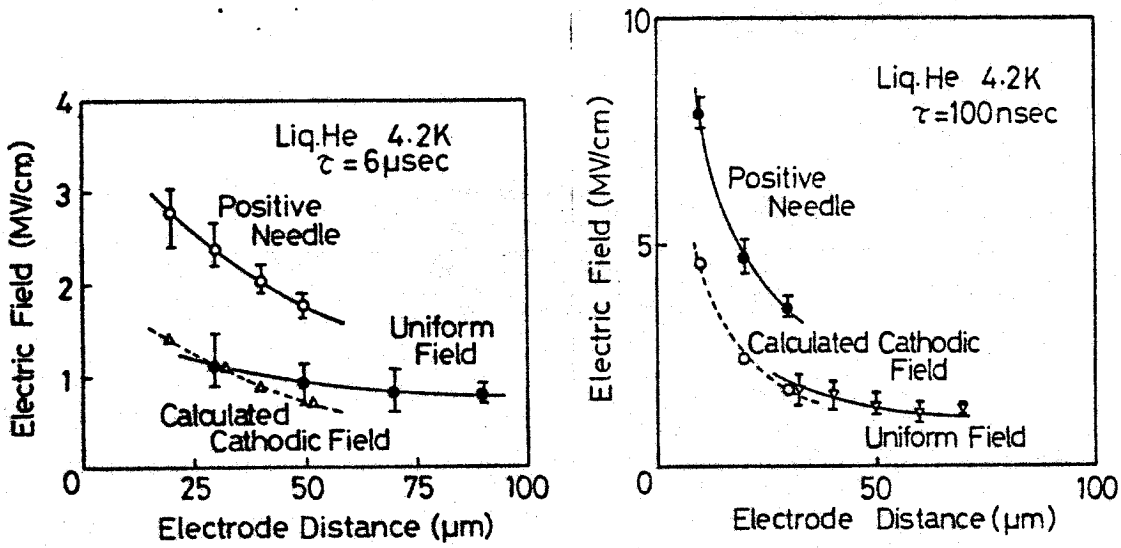
のようになる。これを，d及びrの関数として表わしたのが第3・17図である。



第3・17図　$E^{NU}(d)/E^{U}(d)$ のd，rの依存性

これからわかるように，$E^{NU}(d)/E^{U}(d)$ は，dが大きくなるにつれて，又，rが小さくなるにつれて，急激に減少する。それ故，正針条件の場合，陰極表面で平等電界強度と同じ電界強度を得

る為には，高い電圧を印加しなければならない。そこで，見かけ上の正針破壊電界 $E_b(d)$（$=V_b/d$）に，上で得られた $E_b^{NU}(d)/E^U(d)$ を掛けると，正針条件での破壊時に於ける平板陰極面での電界強度 $E_b^{NU}(d)$ が得られる。第3・18図(a)，(b)には夫々，第3・14図，第3・15図より，このようにして得られた $E_b^{NU}(d)$ を示した。この時，$r=2\,\mu m$ とした。



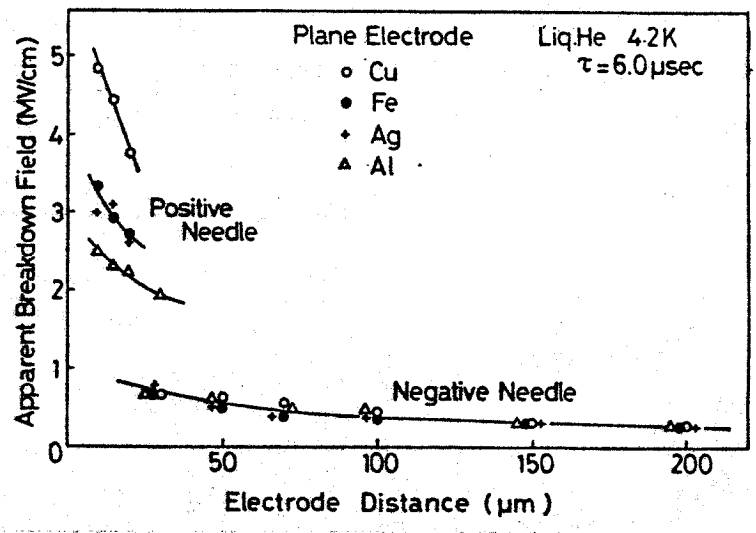
第3・18図　正針破壊時に於ける平板陰極表面での電界強度 $E_b^{NU}(d)$ の電極間隔依存性（$r=2\,\mu m$）
(a) 4.2K，$\tau=6\,\mu sec$（△），(b) 4.2K，$\tau=100\,nsec$（○）．

これからわかるように，正針破壊時に於ける平板陰極表面での電界強度と平等電界での破壊強度がかなりいい一致を示す。このことは，正針の場合に於ても陰極表面（多分突起）からの電子の放出が効いており，破壊の初期過程に於ては，陰極が重要な役割を果たすと考えられる。

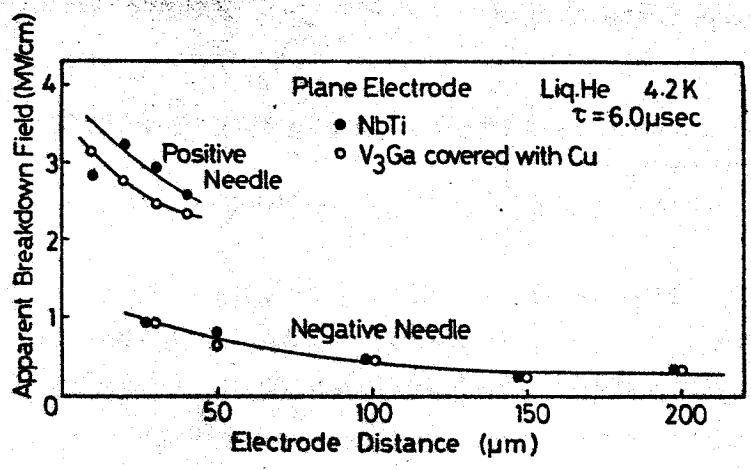
更に，この推論を確認するために，種々の仕事関数を持った金属を平板電極に用いて，見かけ上の破壊電界の電極間隔依存性を求めた。それを第3・19図(a)に示す。この時用いた金属は，Ag，Cu，Fe，Alである。又，実用的な観点から，超電導金属である V_3Ga（臨界温度 $T_c=16.5K$），及び NbT_i（$T_c=8.7K$）に於ても，見かけ上の破壊電界を測定した，それを第3・19図(b)に示す。Landolt・Börnstein 中のデータ[38]によると用いた金属の仕事関数の大小は，

$$Cu > Fe \cong Ag > Al$$

となる（但し，これは種々のデータの平均値である）。これによると，正針の場合，見かけの破



(a)



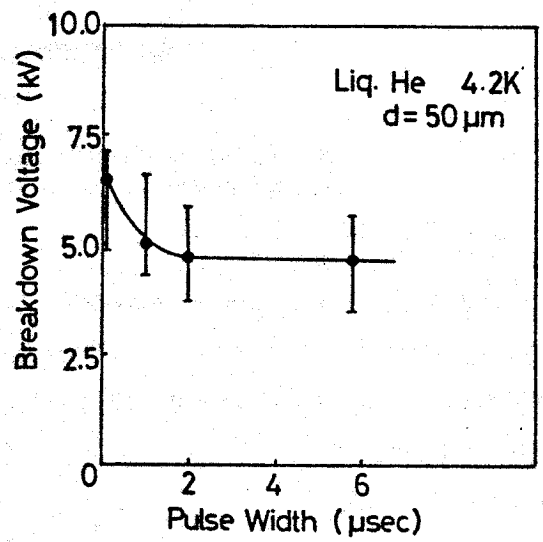
(b)

第3・19図　不平等条件下に於ける見かけ上の破壊電界の電極間隔依存性．（4.2K，$\tau=6\mu$sec）(a) Cu，Al，Fe，Ag　(b) V_3Ga，Nb Ti

壊電界は，仕事関数の小さなAlを平板陰極にした時が最も低く，又，仕事関数の大きなCuを平板陰極にした時が最も高い。一方，負針の場合，平板陽極材質に関係なく（針は常にスティール製である），殆ど一定である。この事は，上に述べた推論，つまり，液体Heの破壊の初期過程には陰極からの電子の電界放出が効いており，陰極が重要な役割を果たすという事を支持している。それ故，負針の場合，陰極先端の電界強度は非常に高くなるので，破壊電圧は非常に低くなる事が理解される。

<3・4・3> パルス幅依存性

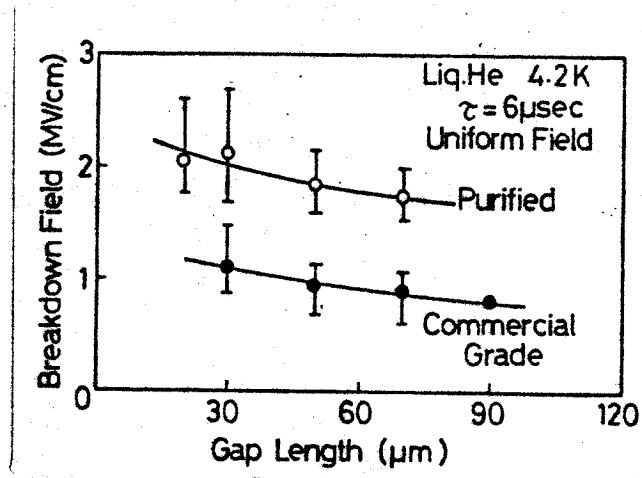
第3・20図に，平等電界下，4.2 Kでの商用液体Hの破壊電圧の印加電圧パルス幅依存性を示す（d＝50 μm）。破壊電圧はパルス幅が1 μsec以上では殆ど一定であるが，パルス幅1 μsec以下になると急激に高くなる。この結果は，従来の炭化水素系液体の破壊電圧のパルス幅依存性と同様の傾向を示す。[84]



第3・20図　商用液体Heの破壊電圧のパルス幅依存性

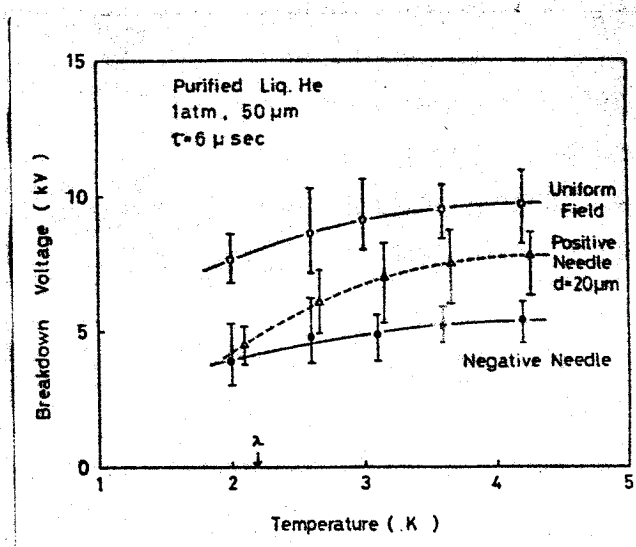
<3・4・4> 純度の影響

実験装置(b)を用いて，超高純度液体Heの破壊電圧を測定した。第3・21図に，4.2K，τ＝6 μsec平等電界で商用液体Heと超高純度液体Heの破壊電界の電極間隔依存性を示す。超高純度液体Heの破壊電界は，商用液体Heの破壊電界の2倍程度になる。

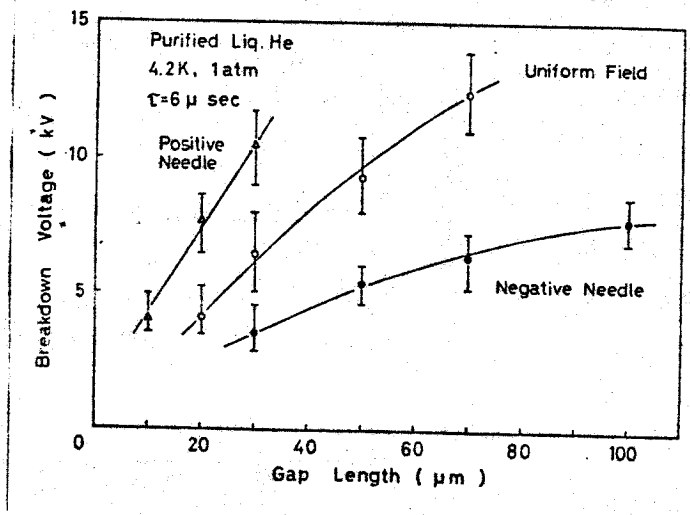


第3・21図　商用液体Heと超高純度液体Heの破壊電界の電極間隔依存性（4.2K，$\tau=6\mu$sec,平等電界）

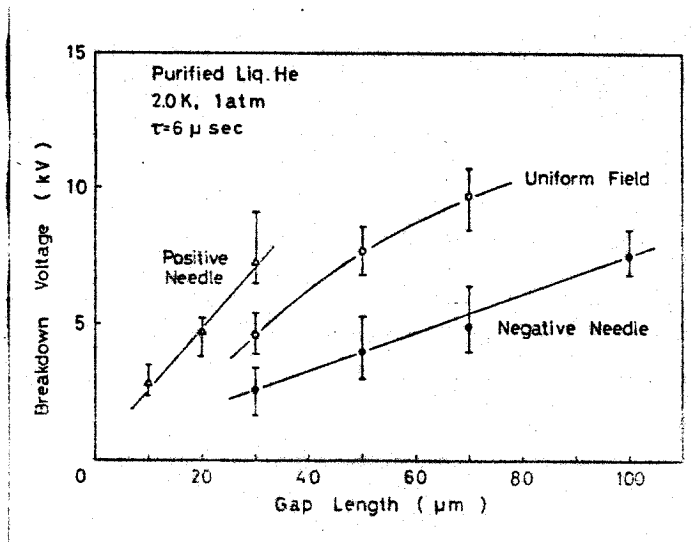
又，第3・22図から第3・25図に，超高純度液体Heの大気下での破壊電界特性を示す。第3・22図は温度依存性である。<3・4・1>で述べた温度依存性は，飽和蒸気圧下で行なったが，その際，温度と圧力の2つのパラメーターが変化していた。本実験に於ては，温度だけを変えて内槽の圧力を大気圧に保って実験を行なった。第3・23図，第3・24図は，夫々，4.2K，2.0Kでの電極間隔依存性である。又，第3・25図に，第3・23図の結果を用いて，正針破壊時に於ける平板陰極表面での電界強度を電極間隔の関数として示したものである。これらの結果は，破壊電圧の値が，商用液体Heの2倍程度になるが，傾向としては，本質的に商用液体Heの場合



第3・22図　超高純度液体Heの破壊電圧の温度依存性（$\tau=6\mu$sec，1atm）



第3・23図　超高純度液体Heの4.2Kでの破壊電圧の電極間隔依存性（$\tau=6\mu$sec）

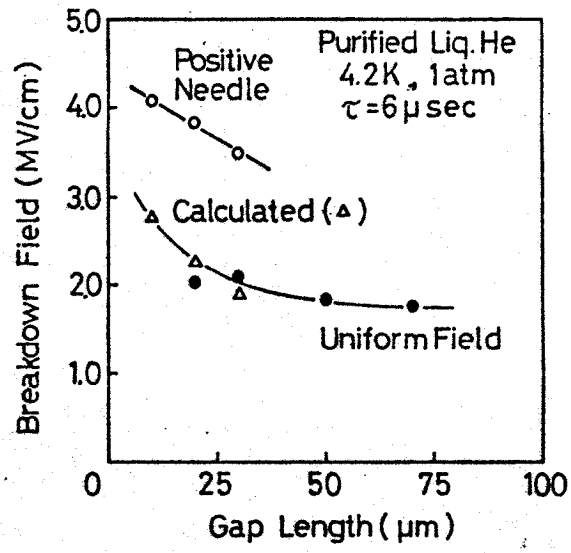


第3・24図　超高純度液体Heの2.0Kでの破壊電圧の電極間隔依存性（$\tau=6\mu$sec，1atm）

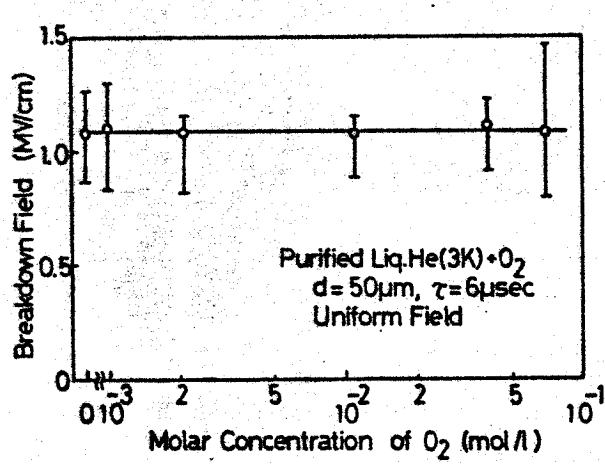
と同様である。つまり，破壊の初期過程に於て，陰極が重要な役割を果たし，陰極からの電子の

電界放出が効いているものと思われる。そして，商用液体Heの場合，破壊電界が低いという事から，不純物により陰極からの電子放出が助長されるか，或いは陰極から放出された電子が不純物と衝突電離を起こし，電子雪崩を形成しやすくなるのではないかと考えられる。

そこで，超高純度液体Heに，徐々に，酸素ガスを加えて行き，破壊電圧を測定した。その結果を酸素濃度の関数として第3・26図に示す。これからわかるように破壊電圧は酸素不純物に影響されない。それ故，破壊電圧の低下には，他の不純物，例えば，水分が固化したものが効いているのかもしれない。



第3・25図　超高純度液体Heの4.2Kでの正針破壊時に於ける平板陰極表面の電界強度の電極間隔依存性（$\tau=6\,\mu$sec）



第3・26図　超高純度液体Heの破壊電圧に及ぼすO_2の影響

§ 3・5 破壊遅れに関する実験結果

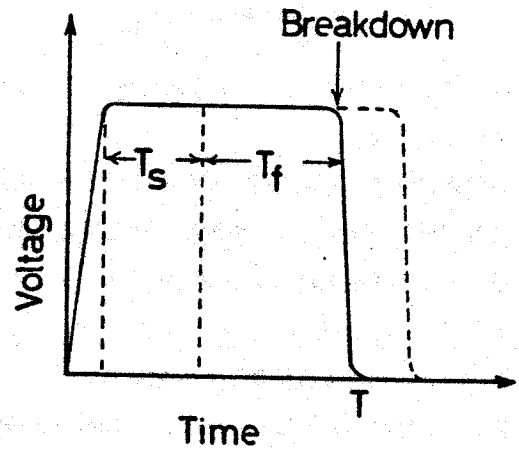
<3・5・1> Laue プロット

直流破壊電界よりも高い矩形波電圧パルスが絶縁体に印加されると，絶縁体は，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（statistical time lag）と形成時間遅れT_f（formative time lag）の和になる。これを模式的に第3・27図に示す。

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迄の時間であり，形成時間遅れT_fは発生した初電子が全路破壊を起こす迄の時間として定義されている。

時間 t ＝0 で絶縁体に破壊電圧よりも高い矩形波電圧を印加してから時間 t 迄に破壊の起こる確率を P(t) とすると，時間 t 迄に破壊が起こらず，その後 dt の間に破壊の起こる確率 dP は

$$dP=(1-P)\,u\,dt \qquad (3\cdot5)$$



第3・27図　破壊遅れ

で表わされる。ここで，u は単位時間当たり破壊の起こる確率である。

u は時間に依存しないとして，（3・5）式を t について積分すると，

$$P=1-e^{-ut} \qquad (3\cdot6)$$

となる。矩形波パルスを印加してから，時間 t 迄に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) とすると

$$p(t)=1-P(t)=e^{-ut} \qquad (3\cdot7)$$

となる。従って，n_0を破壊測定の総試験回数，n_tを破壊時間遅れが t よりも大きい回数であるとすると，

$$\frac{n_t}{n_0}=p(t)=e^{-ut} \qquad (3\cdot8)$$

となる。陰極付近に，単位時間当たり，n_i個の初電子が発生し，1個の初電子が破壊に発達する確率を W とすると，$u=n_iW$になり，破壊が起こるための平均時間遅れT_sは

$$T_S = \int_0^\infty t\,dP = \int_0^\infty t \cdot u e^{-ut}\,dt = \frac{1}{u} = \frac{1}{n_i W} \qquad (3 \cdot 9)$$

となり，従って（3・8）式は

$$\frac{n_t}{n_0} = \exp\left(-\frac{t}{T_S}\right) \qquad (3 \cdot 10)$$

となる。縦軸に $\log(n_t / n_0)$，横軸に t をとると，傾きが $-1/T_S$ の直線になる事より，T_S が求められる[35]。

初電子発生後，破壊迄に形成時間遅れ T_f があるとすれば，p(t)は

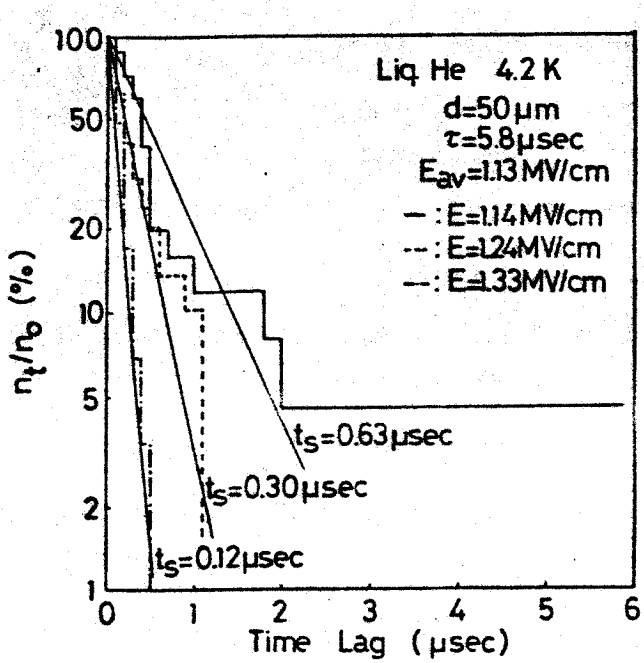
$$p(t) = \frac{n_t}{n_0} = \exp\left(-\frac{t - T_f}{T_S}\right) \qquad (3 \cdot 11)$$

と表わす事ができる。（3・11）式に於て，$n_t / n_0 = 1$ の点での時間Tをとれば，それが T_f を示すことになる。

本実験に於ては，$n_0 \cong 20 \sim 30$ 回で行ない，実験装置は第3・9図(a)のものを用い，液体Heは全て商用グレードである。電極は，平等電界の場合には，ステインレススティール製の球—平板配置，又，不平等電界の場合は，針（スティール）—平板（ステンレススティール）配置で行なった。

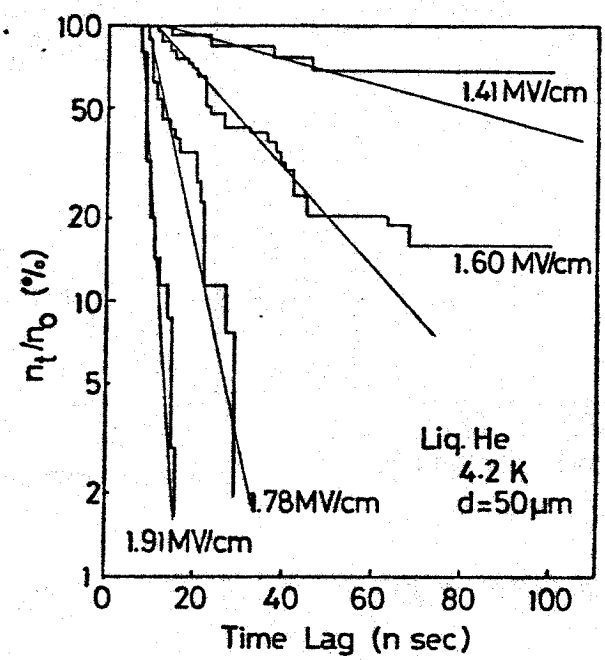
<3・5・2> 平等電界条件下での破壊遅れ

第3・28図に，d=50 μm，τ=5.8 μsec での破壊遅れのLaueプロットを示す（4.2K）。このように μsec 領域での破壊遅れに於ては，T_S は電界強度が増すと小さくなるが，$T_f \cong 0$ μsec となり，立ち上がり時間（～0.1 μsec）の関係で T_f をはっきりと求める事はできない。



第3・28図　τ=5.8 μsec パルスによる破壊遅れのLaueプロット（4.2K，d=50 μm）

第3・29図に，4.2K，d=50 μm，τ=100 nsec での破壊遅れのLaue プロットを示す。第3・30図は，第3・29図から求めた，T_f，T_S の印加電界依存性を示す。電界強度が増加するにつれて，T_f，T_S は共に減少するが，T_S は T_f に比べて大きく変化している。

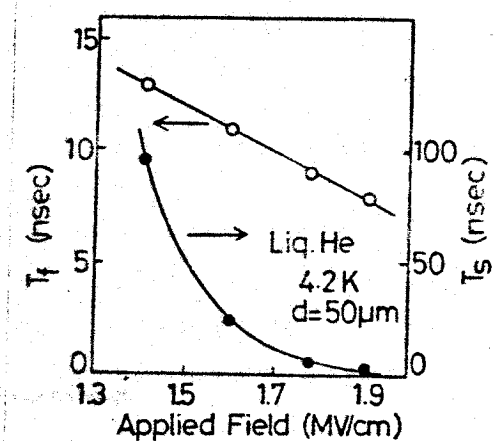


第3・29図　4.2K，d=50 μm，τ=100 n secでの破壊遅れのLaueプロット

ところで，絶縁破壊機構として単一電子雪崩破壊機構を仮定した場合，T_f はキャリアの電極間走行時間に等しいと置く事ができるので[36]。

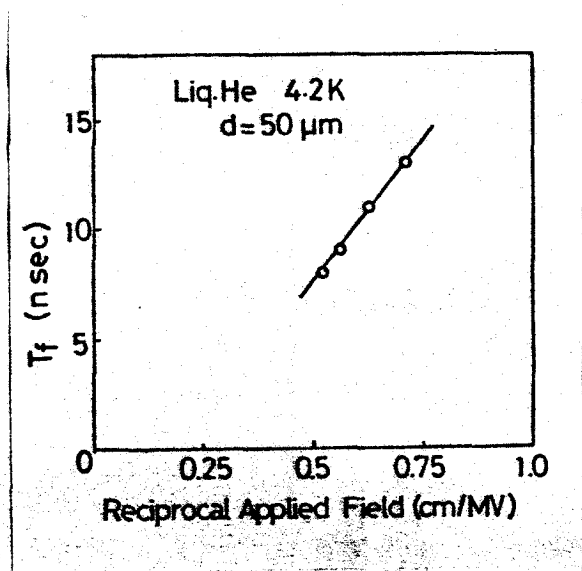
$$T_f = \frac{d}{\mu E} \qquad (3 \cdot 12)$$

と書ける。ここで，d；電極間隔，μ；キャリアの移動度，E；印加電界強度である。第3・30図から，T_f を電界強度の逆数 E^{-1} の関数として表わした

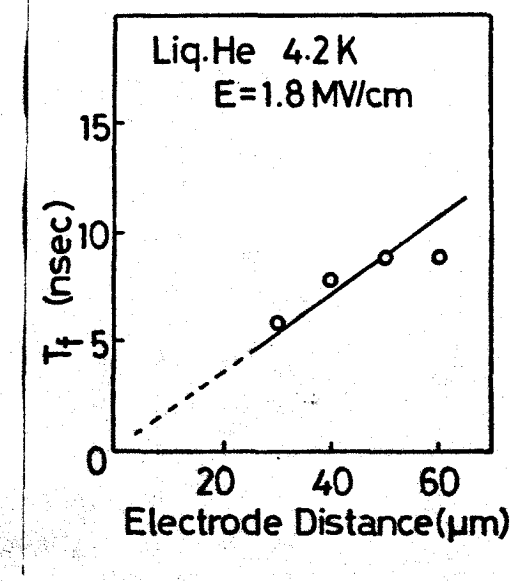


第3・30図　T_f，T_S の電界依存性

ものを第3・31図に示す。又，第3・32図に電界強度をE＝1.8 MV／cmに保ってdを変えた時のT_fの変化を示す。第3・31図より，T_fはほぼE^{-1}の一次関数であり，又，第3・32図より，d



第3・31図　T_fの電界強度の逆数E^{-1}依存性



第3・32図　T_fのd依存性

に比例する事がわかる。この事から，(3・12)式よりT_fが電極間走行時間を表わしていると考えられ，4.2Kでの液体He中では，パルス幅の短かい，過電圧率の高い電圧パルスを印加した場合，単一電子雪崩破壊が起こっている可能性がある。T_fが電極間走行時間であると考えると，キャリアのドリフト速度v_fは

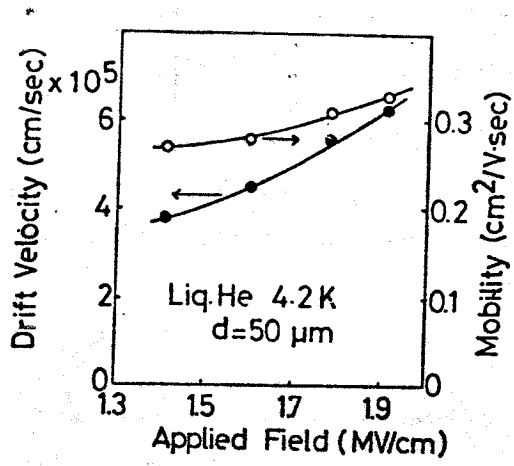
$$v_f = \frac{d}{T_f} \qquad (3・13)$$

で，又，μは(3・12)式より

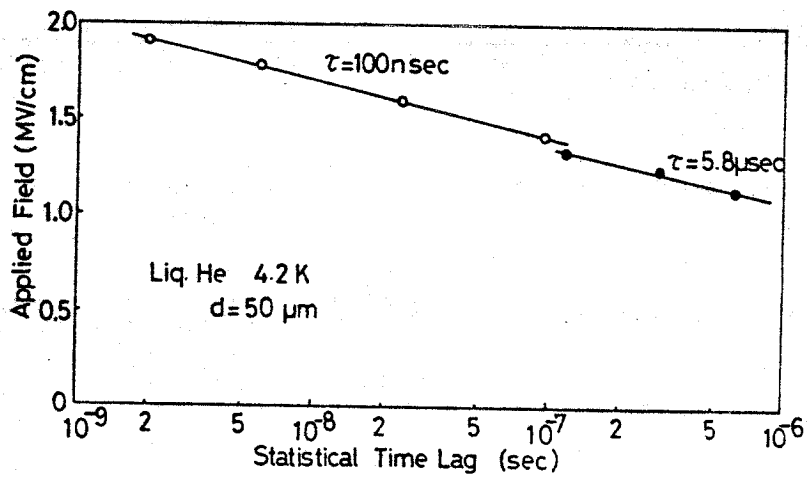
$$\mu = \frac{d}{T_f \cdot E} \qquad (3・14)$$

で与えられる。第3・33図はこのようにして求めたv_f，μの電界依存性を示す。

これより，v_f，μは電界と共に増加しているのがわかる。μの値が，低電界の電子移動度に比して大きい事は注意する必要がある(第3・8図)。



第3・33図　v_f，μの電界依存性



第3・34図　T_S の電界依存性

次に，統計時間遅れに注目してみよう。第3・34図にnanosec領域（第3・29図）及びμsec領域（第3・28図）でのLaueプロットから得られたT_Sの電界依存性を片対数目盛で示す。nanosec 領域でも μsec領域でもT_Sは電界に対して殆ど一本の直線上に載り，同一の破壊機

構である事を暗示している。そして，T_S は電界に対して急激に変化し，実験的に

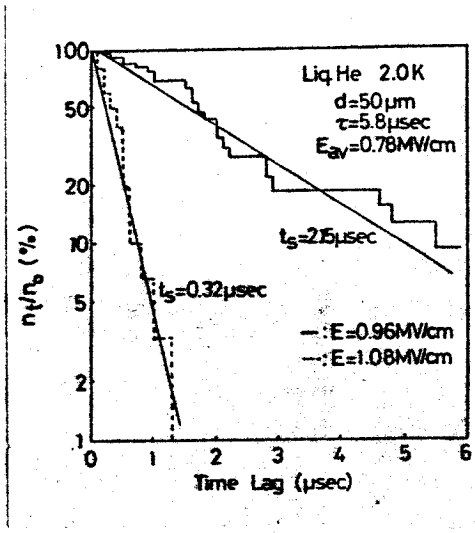
$$T_S = A \cdot \exp(-BE) \qquad (3 \cdot 15)$$

$$(A = 3.5 \times 10^{-3}\,\mathrm{sec},\quad B = 7.4\,\mathrm{cm/MV})$$

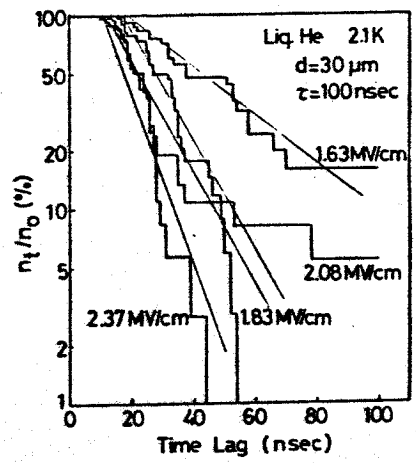
で表わされる事がわかる。

次に，2.1K（λ点以下）での平等電界破壊遅れ特性を述べる。

第3・35図にd=50 μm，τ=5.8μsec電圧パルスでのLaueプロット，第3・36図に，d=30 μm，τ=100 nsec電圧パルスでのLaueプロットを示す。第3・36図より求めたT_f，T_S 印加

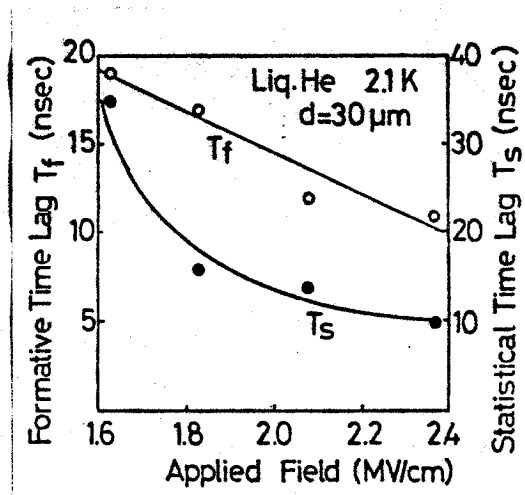


第3・35図　2.1K，d=50 μm，τ=5.8 μsec でのLaueプロット

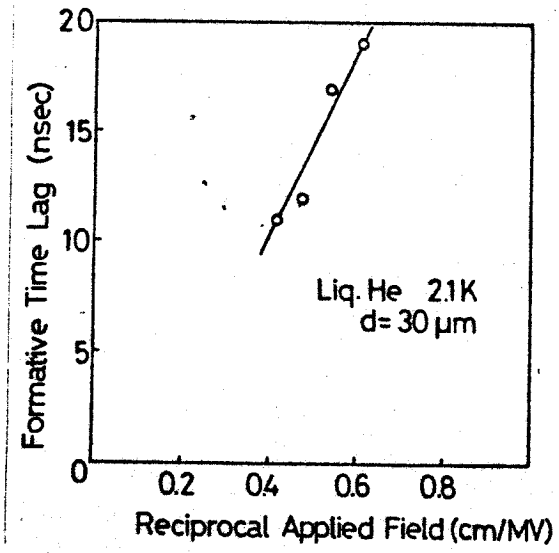


第3・36図　d=30 μm，τ=100 nsec でのLaueプロット（2.1K）

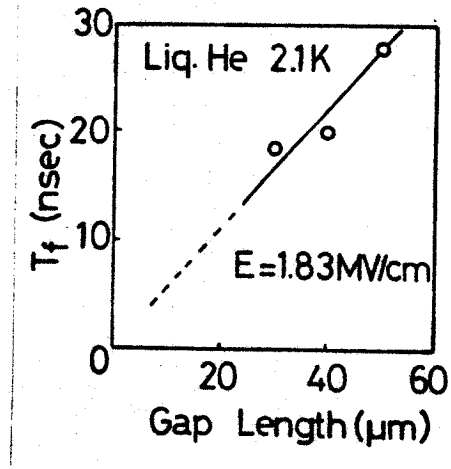
電界依存性を第3・37図に示す。T_f，T_S は共に電界強度が増加するにつれて小さくなる。又，第3・38図にT_fをE^{-1}の関数としてプロットしたものを示し，更に，第3・39図に，E=1.83 MV/cmに保ってdを変えた時のT_fの変化を示した。これらの実験結果より4.2Kの場合と同様に，T_fがキャリアの電極間走行時間を表わすと考える事ができ，2.1Kに於ても



第3・37図　T_S，T_fの印加電界依存性

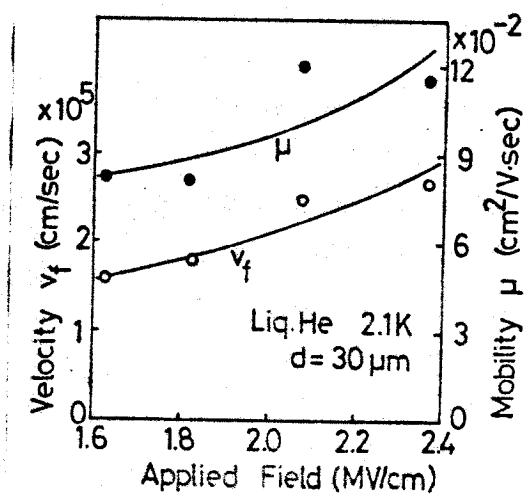


第3・38図　T_f の E^{-1} 依存性

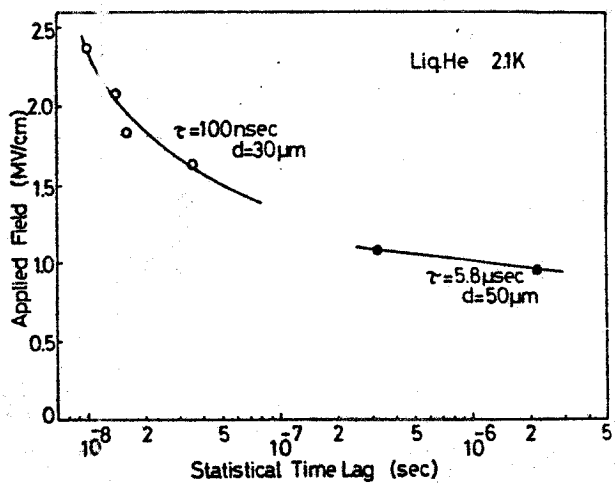


第3・39図　T_f のd依存性

単一電子雪崩破壊が起こっている可能性がある。この単一電子雪崩破壊の仮定の下に，T_f より v_f，μ を（3・13）（3・14）式を用いて求め，それらの印加電界依存性を示すと，第3・40図になる。4.2Kの場合に比べて，値は小さいが，v_f，μ は共に電界が高くなると増加する傾向がある。次に，第3・41図に示すのは，T_S の電界依存性である。4.2Kの場合のように，完全に一直線には載らないけれども nanosec 領域（第3・36図より）と μsec 領域（第3・35図より）に於ける T_S は，殆ど連続した曲線でつながるように思える。

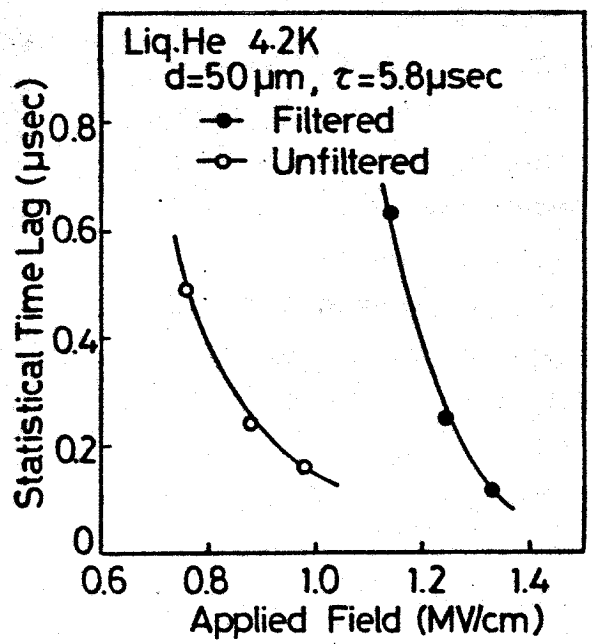


第3・40図　v_f，μ の電界依存性



第3・41図　T_S の電界依存性

最後に，4.2K，d＝50μm，τ=5.8μsec 条件で，ろ過しない商用液体Heの破壊遅れを測定したが，その場合の T_S と第3・28図から求めた T_S の電界依存性を第3・42図に示す。T_f は共に～0 μsec ではっきりと決める事はできないが，T_S はろ過しない方が短い。この事は，不純物が多く含まれていると陰極からの電子放出が助長され電子が不純物と衝突電離を起こしやすく破壊電界を下げるという事を示しているものと思われる。

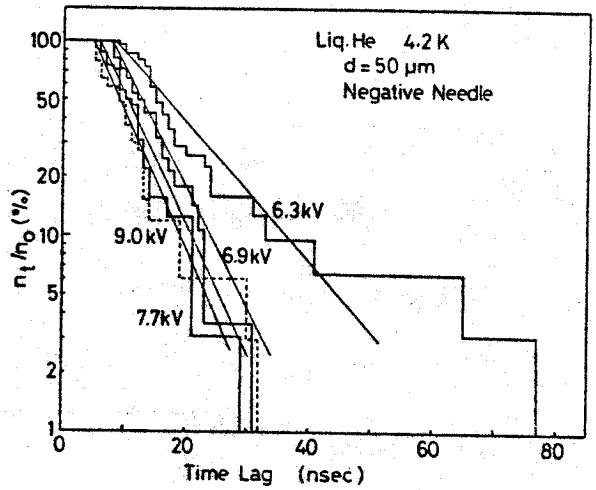


第3・42図　ろ過した液体Heとろ過しない液体Heの破壊遅れから求めた T_S の電界依存性

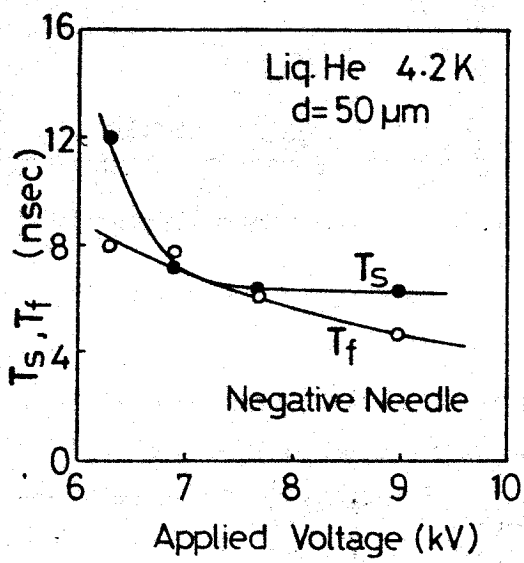
<3・5・3> 不平等電界条件下での破壊遅れ

先づ，4.2Kでの破壊遅れ特性を述べる。

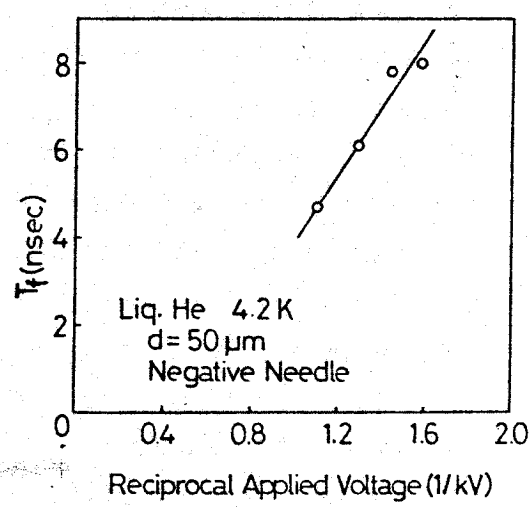
第3・43図には，d=50 μm，τ=100 nsec パルス，負針の場合の Laue プロットを示す。これから得られた，T_S，T_f の印加電圧依存性を第3・44図に，又，T_f の印加電圧の逆数 V^{-1} 依存性を第3・45図に示す。更に第3・46図に，T_f の d 依存性を示す。



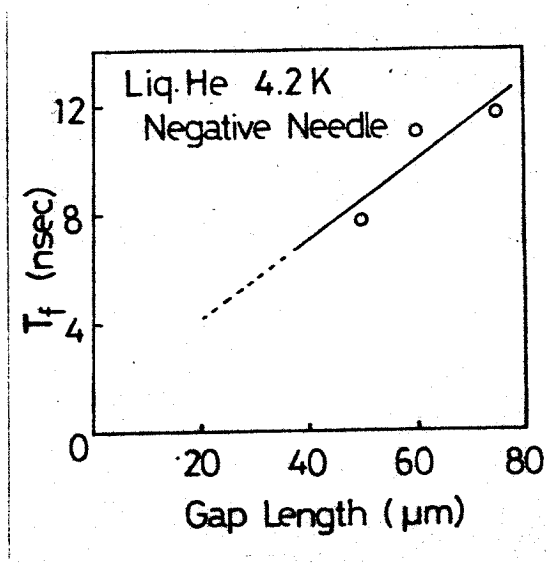
第3・43図　d=50 μm，τ=100 nsec 負針条件下の Laue プロット（4.2K）



第3・44図　T_f，T_S の電圧依存性



第3・45図　T_f の V^{-1} 依存性

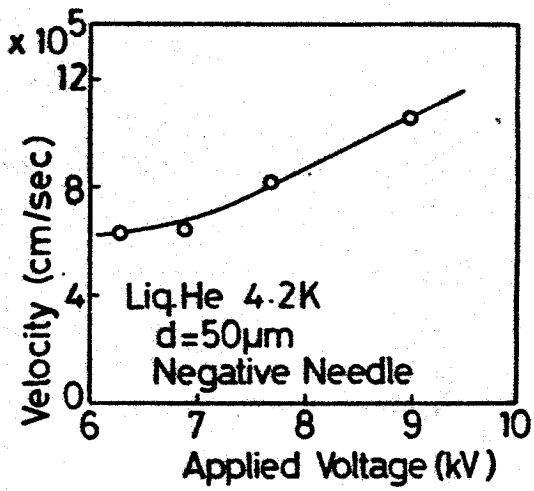


第3・46図　T_f の d 依存性

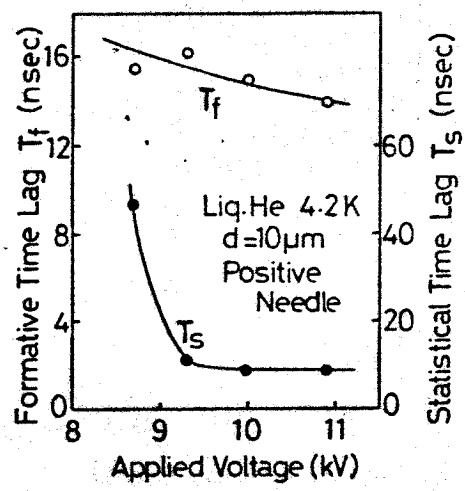
ところで，不平等電界条件に於ては，電極間の電界は一様でないので，ドリフト速度，移動度を定義することは困難であるが，T_f を電極間走行時間と考え，(3・13) 式より v_f を評価すると，第3・47図のようになる。

負針の場合と同様に，正針の場合の T_f，T_S の電圧依存性を第3・48図に，v_f の電圧依存性を第3・49図に示す。

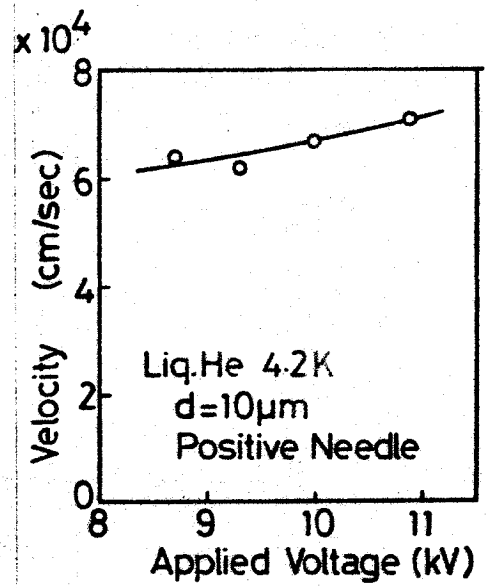
以上より，4.2Kの平等電界，不平等電界に於ける v_f の見かけ上の電界依存性をまとめて示すと，第3・50図のようになり，負針及び平等電界条件における v_f は殆ど同じであるが，正針の場合は非常に小さい。又，不平等電界に於ける破壊遅れの極性効果は，液体 Ar などの場合と全く逆の傾向を示す。それを，液体Arの場合[26]と比較する為に，T_f+T_S を見かけの電界の関数として示したのが第3・51図である。このような極性効果が破壊電圧の異常な極性効果（第3・13図，第3・14図に効いているものと考えられる。



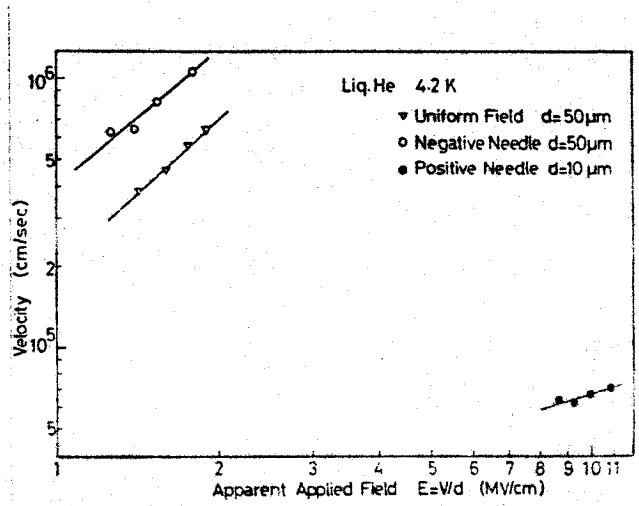
第3・47図　v_f の印加電圧依存性



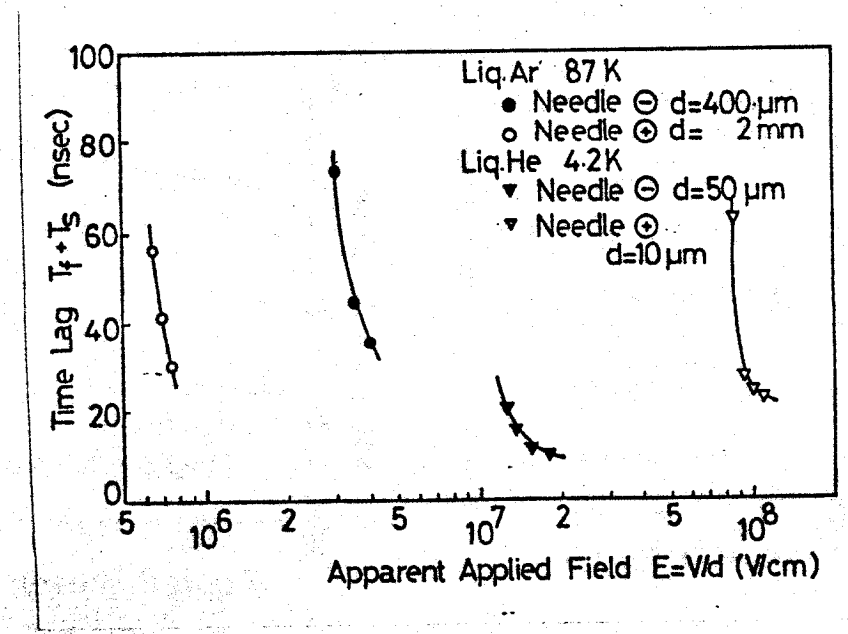
第3・48図　d=10 μm , τ=100 nsec, 正針条件下のLaueプロットから得られた T_f , T_S の電圧依存性



第3・49図　v_f の電圧依存性



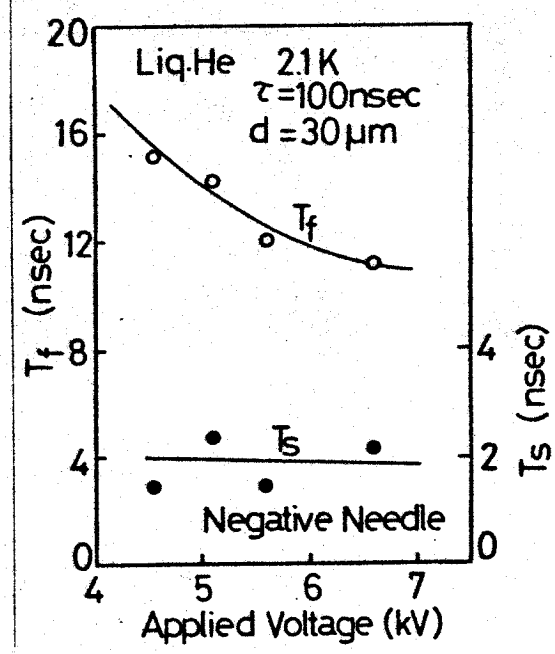
第3・50図　4.2Kでの v_f の見かけ上の電界依存性



第3・51図　液体Ar及びHeに於ける（T_f+T_S）の見かけの電界依存性

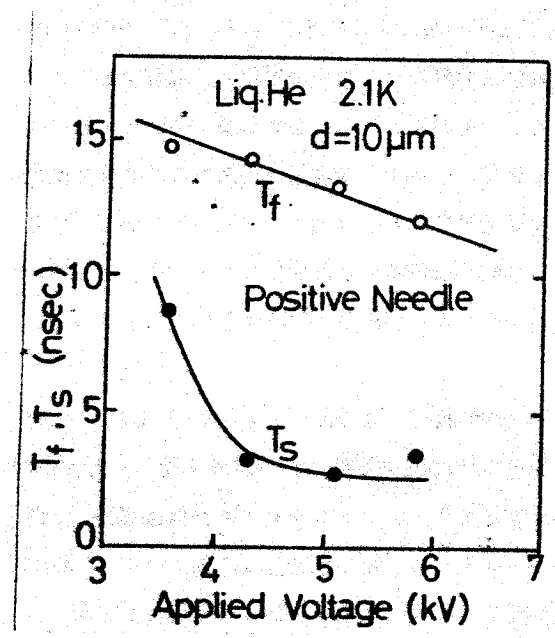
次に，2.1Kでの破壊遅れ特性の結果を簡単に述べる。

第3・52図，第3・53図に，夫々，負針，d=30μm，τ=100nsecの電圧パルスによるLaueプロットから得られたT_f，T_S及び正針，d=10μm，τ=100nsecの電圧パルスによるLaueプロットから得られたT_f，T_Sの印加電圧依存性を示す。又，T_fからv_f（=d／T_f）を評価した時の，見かけの電界依存性を不平等電界，平等電界条件を一緒に表わしたものが第3・54図である。2.1Kに於ても，絶対値は異なるが，4.2K

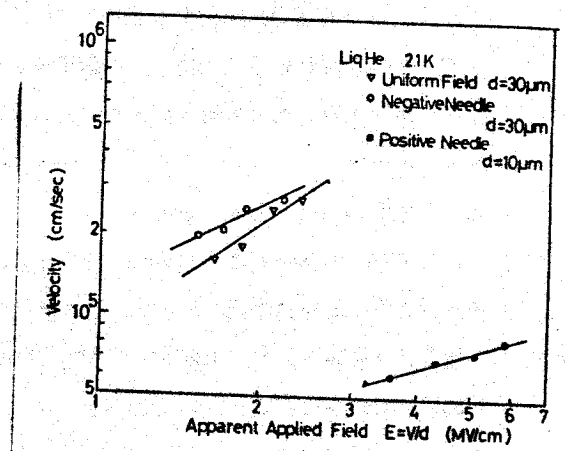


第3・52図　2.1K，負針，d=30μm，τ=100nsec条件でのT_f，T_Sの電圧依存性

と同様の傾向を示すことが理解される。



第3・53図　2.1K，正針，d=10μm，τ=100nsec条件でのT_f，T_Sの電圧依存性



第3・54図　2.1Kでのv_fの見かけ上の電界依存性

§3・6 検　討

§3・2で述べたように，液体Heでは，液体Ar，Kr等の低温希ガス液体の場合と異なり，過剰電子が液体中で自由な状態では存在せず，低電界に於ては，電子は電子バブルの局在した状態をとり，又，正イオンは，クラスターの形態をとっている事が知られている。

しかし，著者の行なった絶縁破壊近傍の高電界での実験結果は別の形態を示唆しているように考えられる。破壊電圧の極性効果（第3・12，13，14，15，19，22，23，24図）は，負針の場合の破壊電圧が正針の場合の破壊電圧よりも極端に低い事を示している。この事から，破壊に必要な初電子は陰極から電界放出によって液体He中に注入されると考えられる。しかしながら，nano secパルサーによる平等電界での破壊遅れ特性から得られた，単一電子雪崩破壊機構を仮定した場合の，キャリアのドリフト速度が，液体He中の音速（～2×10^4cm/sec[37]）よりもほぼ一桁大きく，又，キャリアの移動度が，4.2Kで～0.3cm²/V・sec（第3・33図），2.1Kで～0.1cm²/V・sec（第3・40図）という大きな値になる事より，高電界（特に破壊近傍）では，電子は，J. Jortner et al[15]の考えたような電子バブル中には捉われてはいずに，ある程度自

由な状態で電極間を走行するものと考えられる。（因にK.W.Schwarz[19]によると，低電界での負キャリアの移動度は，4.16Kで1.96×10^{-2} cm²/V·sec，2.117Kで4.6×10^{-2} cm²/V.secである。）C.Blank et al[21]は，破壊電圧の極性効果等より，電子は陰極から電界放出によって液体He中に注入され，その電子は電子バブルとして捉えられて，有効質量の極めて大きな陰イオンとして電極間を走行すると考えているが，実際に，彼等は破壊電界近傍での移動度を測定していない。しかし，上に述べた実験事実より，高電界では電子がバブル中には局在せず，ある程度自由な状態にあると考えねばならない。又，1MV/cm程度の高電界になると，電子は，電子バブルのポテンシャル（～1eV[88]）よりやや低いエネルギーを持つようになるので，ここに述べたような可能性は十分考えられる。

ところで，破壊遅れより求めたドリフト速度及び移動度は，4.2Kに於ても2.1Kに於ても電界上昇と共に徐々に増加した。これと同様の現象は，液体Arの破壊遅れ特性から得られたドリフト速度及び移動度に於ても見られる[26]。液体Arに於ては，ホットエレクトロンがAr原子又は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，電子は充分に冷却されて，それによりドリフト速度はホットエレクトロン特有の飽和傾向からずれて電界と共に再び増大して行くとして説明されている。液体Heに於ても，このような電子とHe原子又は不純物との非弾性衝突によって，ドリフト速度，移動度の電界と共に増加するという現象が説明されるかもしれない。

ところで，液体He中のキャリアの移動度は，低電界では，正・負イオン共に温度が下がると大きくなり，λ点を越えてHe Ⅱの状態（超流動状態）になると急激に増大する[12][19]。それは，λ点温度よりもかなり低い温度に於ては，2流体モデルに於ける，キャリアの散乱には寄与しない超流動成分の割合が大きくなるからである（<3・2・1>参照）。又，λ点付近及びそれ以上の温度に於ては，液体Heは普通の液体と同様に考えられるので，イオンの移動度は粘度の逆数に比例する，つまり，Walden則に従うとして，イオン伝導であると考えられている[12]。しかし本実験に於ては，4.2Kと2.1Kとの2点の測定であるが，温度領域はほぼ後者の場合に相当するので，Walden則に従うか否かを検討しなければならない。He Ⅰの粘性率は，第3・4図のようになるので，移動度は温度が下がると大きくならねばならない。しかし，本実験に於ては，2.1Kの移動度の方が4.2Kの場合よりも小さくなり，Walden則には従わない。この事は，破壊にあずかる電子が，バブル状で走行しているとは考え難く，ある程度自由な状態で走行するという事の証左にもなると考えられる。

次に，統計時間遅れT_Sについて考える。大石等[86]によると，単一電子雪崩破壊機構を考えた場合，T_Sは次式で与えらる。

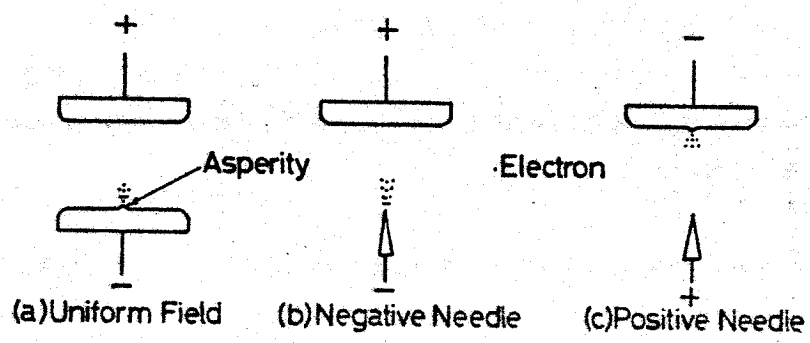
$$T_S = \frac{1}{\nu_0} \cdot \exp\left\{ \frac{N_c}{\exp(\alpha L)} \right\} \qquad (3 \cdot 16)$$

ここで，ν_0；単位時間当たりの初電子供給数，α；電離係数，N_c；破壊に必要な電子雪崩の大きさの限界，L；電子雪崩がN_c個に成長する距離，である。ν_0は，電子が電界放出によって供給されると仮定した場合，電界が大きくなると多くなる。又，αも電界と共に急激に大きくなる。それ故（3・16）式より，電界Eが大きくなると，破壊遅れ実験に於けるT_Sが，急激に小さくなる事が定性的に説明される。

この電子雪崩という考え方は，破壊電圧の電極間隔依存性，及び印加電圧パルス幅依存性からも支持される。

又，液体He Ⅱは，<3・2・1>で述べた様に，熱伝導が極めて高いので気泡の発生は殆ど起こらない。従って，λ点以下2.1Kでの破壊は，通常の液体のように気泡破壊機構によっては説明し得ない。即ち，2.1Kでの破壊の物性を，気泡生成によってではなく電子過程で説明する事は極めて重要な事である。

最後に，本実験に於て得られた絶縁破壊の初期過程についての知見をモデル的に表わすと第3・55図のようになる。



第3・55図　液体Heに於ける絶縁破壊初期過程のモデル

§ 3・7　結　　言

本章に於て得られた，液体Heの絶縁破壊現象に関する知見をまとめると以下のようになる。

(1)　破壊電圧は，温度が下がると低下するが，λ点以下に於ても大きな変化は認められなかった。

(2)　破壊電圧は，4.2Kでも2.1Kでも，電極間隔が大きくなると，高くなるが，次第に増加

の割合が緩かになる。即ち，破壊電界は，電極間隔の増大と共に低くなる。

(3) 絶縁破壊電圧の極性効果は，液体Arや多くの炭化水素液体の場合とは反対に負針の破壊電圧の方が正針の場合よりもかなり低い。この事より，初期電子は陰極がらの電界放出によって液体He中に供給されると考えられる。

(4) 正針の破壊電圧は，平等電界のものよりも高い。この正針破壊電圧を平板陰極表面での電界強度で評価すると，平等電界強度と殆ど等しくなる。この事から，正針の絶縁破壊にも陰極が重要な役割を果たし，陰極金属の仕事関数に破壊電圧が依存する。

(5) 破壊電圧のパルス幅依存性は，パルス幅が1μsec以上では殆ど一定であるが，1μsec以下になると急激に高くなる。

(6) 超高純度液体Heの破壊電圧は，商用液体Heの2倍程度になる。

(7) 破壊遅れのLaueプロットから求めた形成時間遅れT_fと統計時間遅れT_Sの電界依存性，電極間隔依存性より，単一電子雪崩破壊機構を仮定した。これによって，T_fをキャリアの電極間走行時間と考え，ドリフト速度，移動度を評価すると，このドリフト速度，移動度は印加電界の増加と共に増加する。又，この移動度は，走行時間法による低電界での移動度よりも大きい。それ故，高電界では，電子はある程度自由な状態で電極間を走行し，電子バブルのような局在した状態では走行しないと考えられる。

(8) 不平等電界での破壊遅れに於て，($T_f + T_S$)の見かけの電界依存性は，液体Ar等の場合と逆の結果を示す。つまり，同程度の($T_f + T_S$)を得るためには，液体Heの場合，負針条件の方が低い電界でよい。

以上，本研究では，液体Heの絶縁破壊の基礎過程を明らかにしたが，この結果は，実用上にも重要な点を含んでいる。

(9) 従来の電気機器の絶縁設計は，正ストリーマーの進展を抑える事が基本であったが，超電導ケーブル等の超電導機器に於ては，陰極からの電子放出，又は，負ストリーマーの進展を抑制する事が，絶縁設計の基本であり，その為には，陰極側を縁絶物でコートする事などが考えられる。

第三章　参考文献

1) R.W.Boom and H.A.Peterson; 1972 Intermag. Conf. (1972) p.701
2) I.N.Sviataslavsky et al.; Advances in Cryogenic Engineering vol.21 (1976) p.78
3) Y.Aiyama et al.; Proc. ICEC-4 (Eindhoven) (1972) p.227
4) C.Rogers, R.J.Slaughter and D.A.Swift; Proc. IEE vol.118 (1971) p.1493
5) G.Bogner and P.Penczynski; Cryogenics vol.16 (1976) p.355
6) T.Horigome; Cryogenics vol.15 (1975) p.91
7) 山本；電気学会誌 vol.92 (1972) p.370
8) 山本；電子通信学会誌 vol.55 (1972) p.172
9) 京谷；電気学会誌 vol.94 (1974) p.400
10) W.E.Keller; "Helium-3 and Helium-4" (Plenum Press) (1969)
11) 伊達；固体物性 vol.5 (1970) p.485
12) L.Meyer and F.Reif; Phys.Rev. vol.110 (1958) p.279
13) K.R.Atkins; Phys. Rev. vol.116 (1959) p.1339
14) C.G.Kuper; Phys. Rev. vol.122 (1961) p.1007
15) J.Jortner, N.R.Kestner, S.A.Rice and M.H.Cohen; J.Chem. Phys. vol.43 (1965) p.2614
16) W.B.Fowler and D.L.Dexter; Phys. Rev. vol.176 (1968) p.337
17) D.G.Onn and M.Silver; Phys. Rev. vol.183 (1969) p.295
18) P.V.E.MacClintock: Phys. Lett. vol.29A (1969) p.453
19) K.W.Schwarz; Phys. Rev. A vol.6 (1972) p.837
20) M.W.Cole; Rev. Modern Phys. vol.46 (1974) p.451
21) C.Blank and M.H.Edwards; Phys. Rev. vol.119 (1960) p.50
22) J.M.Goldschvartz and B.S.Blaisse; Brit. J. Appl. Phys. vol.17 (1966) p.1083
23) R.J.Meats; Proc. IEE vol.119 (1972) p.760
24) J.Gerhold; Cryogenics vol.12 (1972) p.370
25) 石井，野口；電気学会論文誌 vol.98-A (1978) p.614

27) E.C.Kerr; J. Chem. Phys. vol.26 (1957) p.511
28) F.G.Brickwedde; J. Res. Nat. Bur. Stand. vol.64-A (1960) p.1
29) K.N.Zinovena; Sov. Phys. vol.7 (1958) p.421
30) R.Bowers; Proc. Phys. Soc. London vol.65-A (1952) p.511
31) 中山，永田，吉田，犬石；電気学会論文誌 vol.95-A (1975) p.95
32) R.Coelho and J.Debeau; J. Phys. D: Appl. Phys. vol.4 (1971) p.1266
33) Landolt-Börnstein vol.6 (1959) p.913, p.988
34) 例えば R.W.Crowe; J. Appl. Phys. vol.27 (1956) p.156
35) M. von Laue; Ann. d. Physik Lpz. vol.76 (1925) p.261
36) 犬石，吹田；電気学会誌 vol.74 (1954) p.150
37) C.E.Chase; Proc. Roy. Soc. vol.A220 (1953) p.116
38) J.A.Northby and T.M.Sanders,Jr; Phys. Rev. Lett. vol.18 (1967) p.1184

第４章　液体窒素の絶縁破壊現象

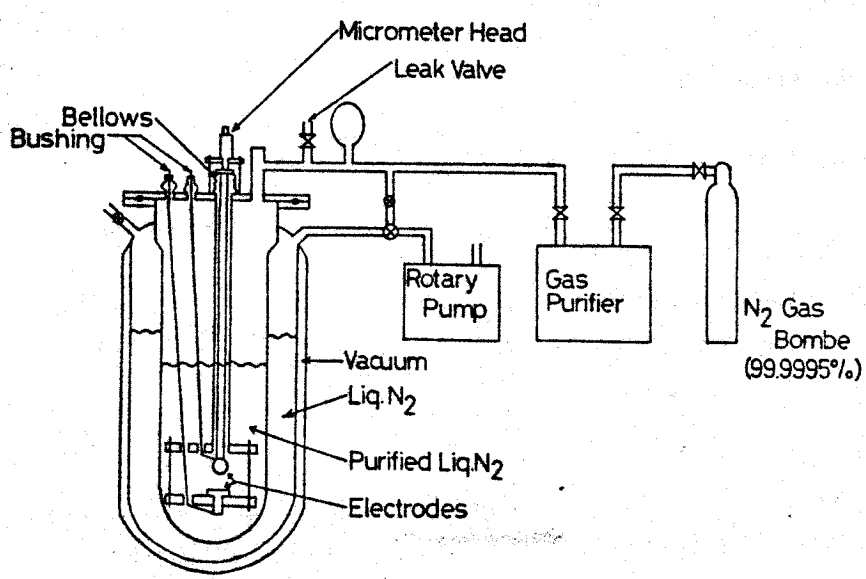
§４.１　緒　言

極低温技術の電力輸送への応用は，超電導送電を中心に約２０年前から関心が持たれ，概念設計やコストの試算などの調査研究が先進各国で活発に行なわれてきている。しかし，一方，超電導よりも開発が容易な極低温抵抗ケーブルが現実的方式として注目され，各所でモデルケーブルが試作されると同時に，低温に於ける電気絶縁，電導特性，熱絶縁及び冷却系に関して鋭意研究が行なわれている。この極低温抵抗ケーブル（Cryo－resistive Cable：CR Cable）の冷却材としては，液体窒素（N_2）が考えられているが，絶縁方式としては，液体窒素を使うもの，タイベック，クラフト紙等に液体窒素を含侵させるもの等が考えられている。従って，液体窒素の絶縁特性の研究は重要な意味を持つ。

液体窒素は，他の低温液体に比べて安価で比較的容易に得られ，又，分子構造が簡単なので，複雑な分子構造を持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も極めて有効である。液体窒素の絶縁破壊の研究は最近まであまり成果がなかったが[1)2)]，最近，各所で活発に研究が行なわれるようになった[3)～6)]。しかしながら，不明な点は多々存在する。

本章では，超高純度液体窒素の絶縁破壊電圧特性，破壊遅れ時間特性等について得られた成果を述べ，破壊電界近傍の高電界電気伝導及び破壊機構について検討を加える。

§４.２　実験装置及び方法



第４·１図　実験装置の概略図

第4・1図に，実験装置の概略図を示す。パイレックスガラス製の窒素デュワーは3重槽構造になっている。最外槽は真空槽で，中間槽は，冷却用の商用液体窒素槽である。試料槽は内径50㎜$^{\phi}$で，電極部が収められている。電極部は，下部電極が固定になっており，上部電極は，ステインレスパイプを介して，フランジ上のベローズに半田付けされているので可動になっている。電極間隔の調節はベローズを介して，マイクロメータヘッドで行なった（マイクロメーターヘッドの誤差は±1 μm以内である。）。高電圧端子は，フランジ上に取り付けられたブッシングに接続され，そのブッシングと下部電極とは直径2㎜のステインレスパイプでつながれている。

用いた電極，及び,高電圧パルサーは，液体Heの場合に用いたのと同じである。（§3・3参照）

次に実験手順を述べる。電極を装填した後，10^{-5} torr以下の真空度に12時間ばかり，系全体を真空引きする。その後，大阪大学低温センターから供給される商用液体窒素をデュワーの中間槽に入れ，その液体窒素をロータリーポンプでポンピングし，液温を下げる。そこに，超高純度窒素ガスボンベ（純度99.9995％以上）からの窒素ガスを超高純度ガス精製器（日本純水素K.K.製，不純物濃度：0.1ppm以下）を通し，窒素デュワー内に導入して液化する。

絶縁破壊は，主として，オシロスコープ上の矩形波電圧パルス波形の落ち込みから確認したが，ガラスデュワーの外側から肉眼で電極間の発光をも確認した。

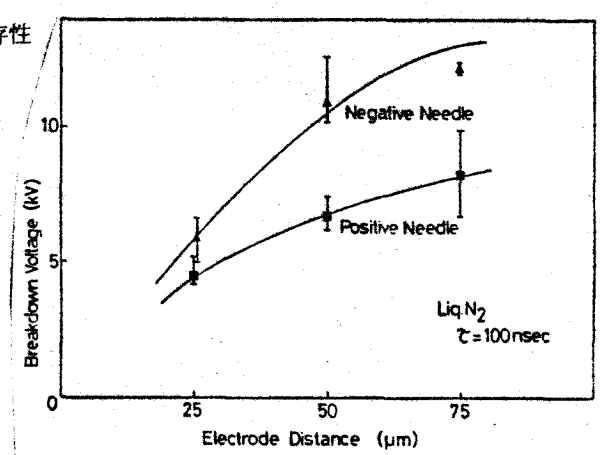
本実験に於ては，1つの破壊電圧（界）値を得る為に，同一条件下で6～10回測定し，又，一定条件下で破壊遅れを得る為に，20～30のパルスを印加した。しかし，パルス電圧印加は，空間電荷や気泡の影響を避ける為，1分以上の間隔で行なった。

又，本実験に於ては，77Kの沸点で測定した。

§4・3 実験結果

〈4・3・1〉破壊電圧の電極間隔依存性

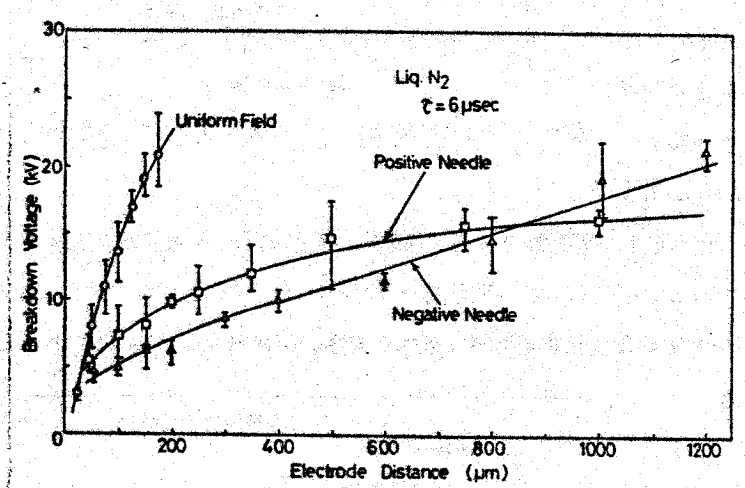
第4・2図に，パルス幅τ＝100n sec，不平等電界条件下（針－平板電極系）での破壊電圧の電極間隔依存性を示す。破壊電圧は電極間隔の増大と共に高くなるが負針（針電極：負極性）の破壊電圧は，正針の場合よりも高い。この結果は，液体Arや有機液体の場合と同様の結果である[4)]。そして，正針の破壊電圧



第4・2図　τ=100n secでの破壊電圧の電極間隔依存性

が低いという結果は，一般に正ストリーマーの進展のしやすさによって説明されている。故に，液体窒素の100n sec パルスでの破壊には，正ストリーマー進展が重要な役割を演じている可能性がある。

ところが，第4・3図に示すように，$\tau = 6\mu$ sec の場合に於ては，第4・2図と同じ電極間隔の範囲（d＝0～100 μm）で，不平等電界の破壊電圧の極性効果が逆転する。つまり，この範囲に於ては負針の破壊電圧が正針の場合よりも低くなる。そして，この現象はd＝800 μm付近で逆転し，それ以上の電極間隔では，正針の破壊電圧が負針よりも低くなる。液体窒素に於ける同様の結果は，最近J.Fleszynski et al[6]によっても報告されている。又，有機液体に於いても報告された例がある[7]。この事は，長ギャップ長では，正ストリーマーが進展しやすく，短ギャップ長では，正ストリーマーが抑制されるものと考えられる。



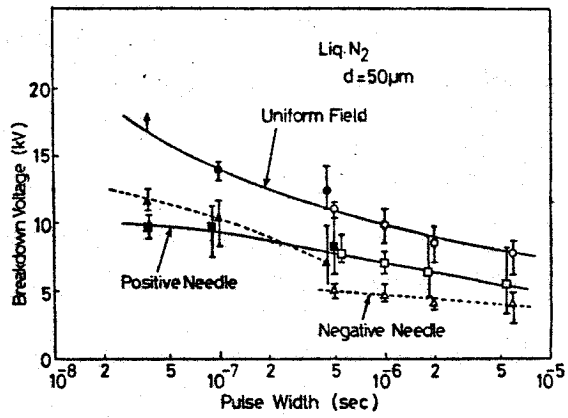
第4・3図　τ=6μ sec での破壊電圧の電極間隔依存性

〈4・3・2〉破壊電圧の電圧パルス幅依存性

〈4・3・1〉で，$\tau = 100$n sec と，$\tau = 6\mu$ sec の場合とでは，不平等電界の破壊電圧の極性効果に逆転が見られた。そこで，どの程度のパルス幅で極性効果の逆転が起こるのかを見るために，破壊電圧の電圧パルス幅依存性を調べた。d＝50 μmでの結果を第4・4図に示す。これからわかるように，τ＝200～300n sec 付近で破壊電圧の逆転が生じている。それよりも短いパルス幅のところでは，正針の破壊電圧は負針のよりも低く，それよりも長いパルス幅のところでは，正針の破壊電圧は負針のよりも高い。このように，液体窒素に於ては，パルス幅の長い所と，短い所とで破壊機構が異なっているのが理解される。

ところで，第4・4図に於て，黒点（●■▲）と白点（○□△）とは，夫々，nano sec パルサー（第3・11図(a)）及びμsec パルサー（第3・11図(b)）を用いて得たものである。nano sec パルサーとμ sec パルサーとを，τ＝500n sec で切り替えるのであるが，正針の場合は比較的ス

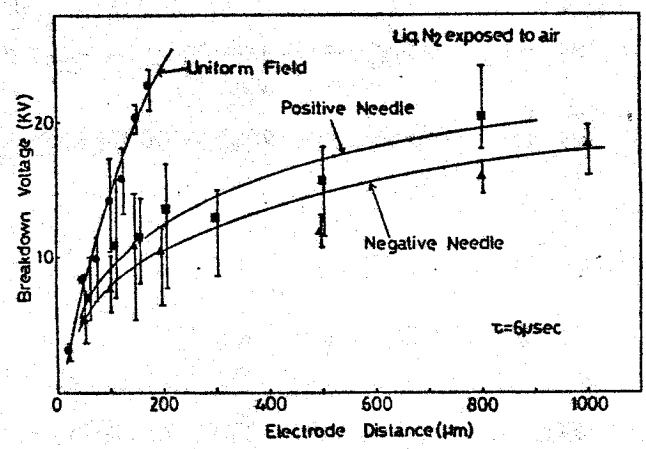
ムーズに破壊電圧が変化している。しかし，負針と平等電界の場合はスムーズに変化していない。これは，電圧パルスの立ち上がり時間の違いによるものと思われる。



第4・4図　破壊電圧のパルス幅依存性（d＝50μm）

〈4・3・3〉破壊電圧に及ぼす液体窒素の純度の影響

第4・5図に，超高純度液体窒素を空気に2分間曝した時の破壊電圧の電極間隔依存性を，平等電界，不平等電界一緒に示した。この時τ＝6μsecである。第4・3図の超高純度液体窒素の破壊電圧と比べると，平等電界，不平等電界の何れの場合に於ても，空気に曝した方が破壊電圧が高くなっている。一例として，平等電界の場合だけを取り出して示すと，第4・6図のように，空気に曝した方が破壊電圧が高くなり，液体窒素中の不純物濃度が増えると破壊電圧が上昇すると考えられる。この結果は，液体Heの場合と逆の結果である（第3・21図）。これは，空気中に含まれる酸素が影響しているものと思われる。つまり，酸素は負性気体であるので破壊に於ける電子過程が，酸素分子に電子が付着する事によって，抑制されるものと考えられる。

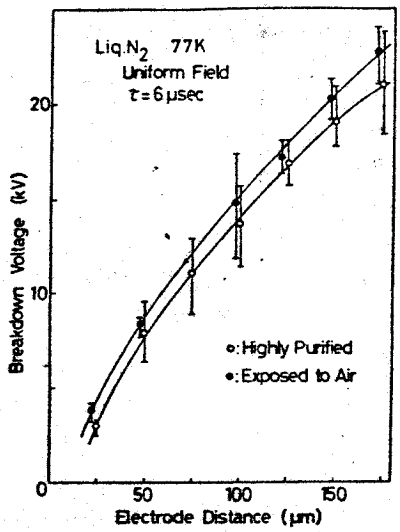


第4・5図　空気に曝した液体窒素の破壊電圧の電極間隔依存性

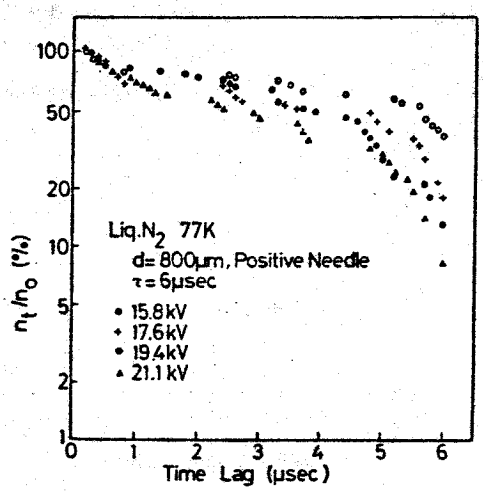
〈4・3・4〉破壊遅れ

液体窒素の破壊遅れに関する実験には，林等[4]や後村等[5]のものがあるが，林等のものは，非常に短ギャップ長のもので，又，後村等のものは長ギャップ長での実験ではあるが，DCバイアスによって電極間隔をかせいでいる。しかも，それらは，商用液体窒素のものであり，超高純度液体窒素に於ては実験されていない。そこで本実験では，超高純度液体窒素を用い，長ギャップ長（d＝600μm～1000μm）τ＝6μsecで破壊遅れ実験を行なった。

第4・7図，第4・8図に，夫々，正針，d＝800μm及び負針，d＝800μmでの破壊遅れの

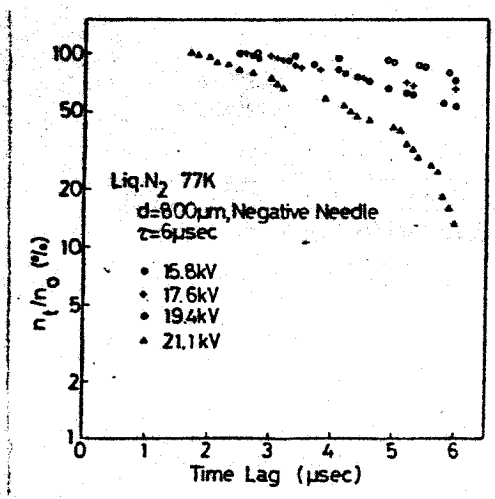


第4・6図　空気に曝した液体窒素と超高純度液体窒素の平等電界に於ける破壊電圧の電極間隔依存性



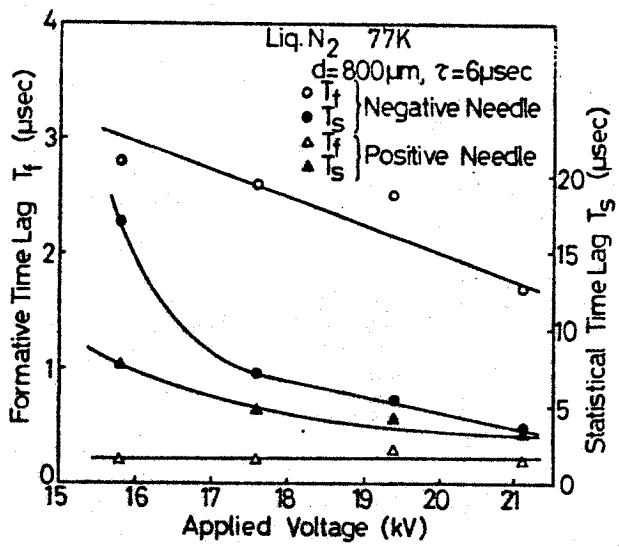
第4・7図　正針，d＝800 μmでの破壊遅れのLaueプロット

Laueプロットを示す。更に，これらから得られた，形式時間遅れT_f,統計時間遅れT_sの印加電圧依存性を第4・9図に示す。これから理解されるように，T_sは，印加電圧が高くなると急激に小さくなるが，T_fは印加電圧にはそれほど大きくは依存しない。しかし，T_fに，大きな極性効果が見られる。つまり，正針の場合は，負針の場合に比べてT_fが非常に短かい。これらの結果は，定性的には，林等[4]の結果とよく似ている。



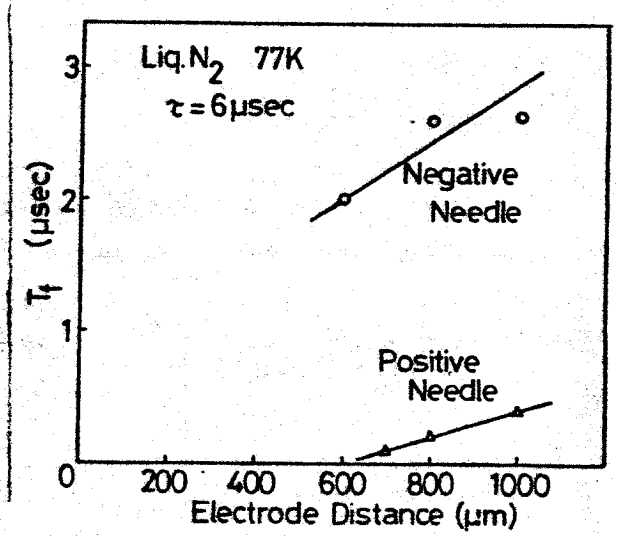
第4・8図　負針，d＝800 μmでの破壊遅れのLaueプロット

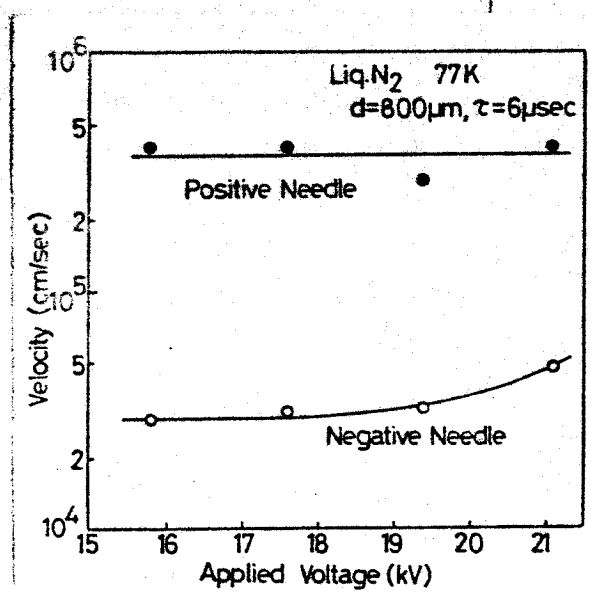
次に，見かけ上の電界を一定にして，電極間隔を変えた時のT_fの電極間隔依存性を第4・10図に示す。T_fとdとはある程度の直線関係にある事がわかる。そこで，T_fをキャリアの電極間走行時間を考えて，(3・13)式よりドリフト速度v_fを負針，正針夫々について評価すると第4・11図のようになる。これからわかるように，正針の場合のキャリアのv_fは，負針の場合のそれよりも一桁以上大きい。そして正針の場合には，印加電圧にあまり変化しない。しかし，不平等電界の場合は，電極間の電界が一様ではないので，このv_fの評価には無理があるかもしれない。



第4・9図　T_f, T_s の印加電圧依存性

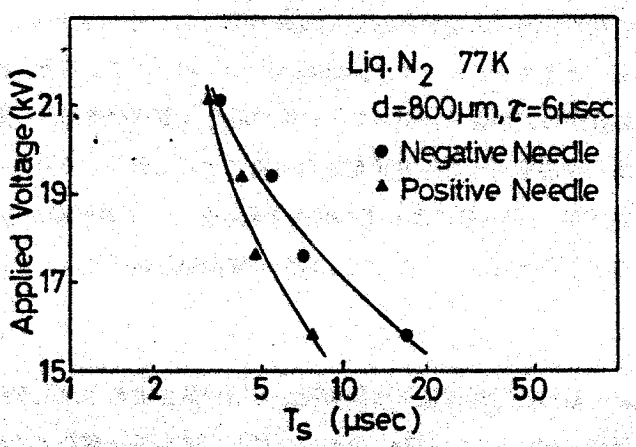
第4・10図　T_f のd依存性





第4・11図　v_f の印加電圧依存性

最後に，T_s の印加電圧依存性を第4・12図に示す。T_s は，正針，負針共に，印加電圧が高くなれば急激に小さくなるが，正針の場合の方が変化が大きい。



第4・12図　T_s の印加電圧依存性

§4・4　検　討

超高純度液体窒素の絶縁破壊は，パルス幅が τ_c ＝200～300n sec よりも短い所と長い所で，不平等電界での破壊電圧の極性効果が逆転する。つまり，τ_c よりも短い所では，正針破壊電圧が負針破壊電圧よりも低い（第4・4図）。それ故，τ_c を境にして2つの領域に分けて考える必要がある。

（I）$\tau < \tau_c$

この場合，第4・3図，第4・4図より正針破壊電圧が負針に比べて低いことより，正ストリーマーの進展が破壊過程に重要な役割を果たしているものと考えられる。つまり，正針の電界強度が非常に高くなる事により，正針先端の窒素分子が電界電離され，電子は陽極に吹い込まれていく。正イオンの移動度は電子の移動度よりもかなり小さいので[8]，正イオンは余り拡散せずに針先端付近に空間電荷として残り，その先端の電界強度がますます強まり，電界電離を助長し正ストリーマとして進展して行くものと考えられる。一方，負針の場合は，電界放出によって電子が液中に注入され，Joule熱を生ずるが，パルス幅が非常に短い為にそのエネルギーが小さく，気泡発生による破壊に到らせるには高い電圧が印加されねばならないと考えられる。又，この推論は，正針での破壊時の発光の強さが，負針の場合よりも強いという事からも支持される。

（II）$\tau > \tau_c$

この場合は，第4・3図に見られるように，負針の破壊電圧が低い短ギャップ領域（d＜800μm）

と，正針の方が低い長ギャップ領域（ d ＞ 800 μm ）の 2 つの場合に分けて説明されねばならない。

(a)　d ＜ 800 μm

この場合，陰極からの電子の電界放出による局部的な Joule 熱によって小気泡ができ， それが進展して電極間を破壊に導くものと考えられる。Y.Takahashi et al.[9] によると，液体窒素中のコロナ開始電圧は正針よりも負針の方が低い。従って，負針の場合，電子が陰極から電界放出される電界は，正針の場合に，電子が陽極付近で電界電離される電界よりも低い。それ故，負針の場合，陰極から電界放出された電子が Joule 熱による気泡発生進展を生じ，電極間隔が短かいため，電極間を橋絡し破壊を引き起こすと考えられる。従って，負針の破壊電圧が低くなる。

(b)　d ＞ 800 μm

この場合，負針に於ては，(a)の場合と同様に電子は針電極から電界放出され小気泡が発生するが，電極間隔が大きく電界が負針近傍に集中している為，気泡が進展して電極間を橋絡するのに高い印加電圧が必要となる。それ故，正針の場合の正ストリーマー破壊が効いて来て，負針に比べて正針の方が破壊電圧が低くなると考えられる。

以上のような考え方は，破壊遅れから求めた T_f を，多少危険ではあるが， 電極間走行時間と考えてドリフト速度 v_f を評価した時，正針の場合の v_f が，負針の場合よりも非常に大きく 10^6 cm／sec に近い値を示す事から，支持されると思われる。つまり，正針に於ては正ストリーマー破壊が妥当である。そして，又，M.Shiraishi et al[10] による不平等電界条件での破壊電圧の圧力依存性の実験からも支持される。（ d ＜ 800 μm） つまり，負針の破壊電圧は，圧力の増加と共に大きくなるが，正針の破壊電圧は余り大きく変化しないという結果より，負針の場合は気泡破壊が，そして正針の場合は，正ストリーマー破壊が効いていると結論している。

§ 4・5　結　言

本章に於て，超高純度液体窒素のパルス破壊に関する実験より得られた結果をまとめると次のようになる。

(1)　破壊電圧は，電極間隔が大きくなるにつれて高くなる。

(2)　破壊電圧の電極間隔依存性に於て，パルス幅が 100 n sec の時は負針の破壊電圧が正針よりも高い。

(3)　同じく，パルス幅が 6 μsec の時は，電極間隔が，800 μm位よりも短い所では負針の破壊電圧が正針よりも低いが，800 μm以上ではそれが逆転する。

(4)　破壊電圧のパルス幅依存性に於ては，パルス幅が，約 200 n sec よりも短い所では正針の破壊電圧が負針より低いが，200 n sec よりも長いパルス幅の場合に於ては，それが逆転する。

(5) 破壊遅れから求めたT_fを電極間走行時間を考えて評価した時のキャリアのドリフト速度は正針の場合10^6 cm／sec に近い値を示し，負針の場合よりも1桁以上大きい。

(6) 以上の結果より，パルス幅が200nsec以下では正ストリーマー破壊が効いており，それ以上のパルス幅で電極間隔が短い時は気泡破壊が，そして電極間隔が長い時は，正ストリーマー破壊が効いていると考えられる。

(7) 超高純度液体窒素を空気に曝すと破壊電圧は高くなる。それは，不純物の負性気体である酸素が，電子を付着する事によって破壊の電子過程を抑制するものと考えられる。

第四章　参考文献

1) K.N.Mathes; IEEE Trans. Elect. Insul. vol.EI-2 (1967) p.24

2) M.J.Jefferies and K.N.Mathes; IEEE Trans. Elect. Insul. vol.EI-5 (1970) p.83

3) D.Peier; Arch. f. Electrotech. vol.58 (1976) p.39

4) 林，吉野，久保，犬石；電気学会論文誌 vol.98-A (1978) p.273

5) 後村，岡田，金子，沢田，酒井，坂本；放電研究会資料 ED-78-92 (1978)

6) J.Fleszynski, A.Zelek and J.I.Skowronski; 6th Intern. Conf. Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids (1978) p.29

7) A.Zaky, A.Nosseir, I.Megahed and C.Evangelou; J. Phys. D: Appl. Phys. vol.9 (1976) p.2287

8) R.J.Loveland, P.G.LeComber and W.E.Spear; Phys. Rev. B vol.6 (1972) p.3121

9) Y.Takahashi and K.Ohtsuka; J. Phys. D: Appl. Phys. vol.8 (1975) p.165

11) M.Shiraishi, H.Fujii, K.Yoshino and Y.Inuishi; To be published

第5章　フッ化炭素液体の絶縁破壊

§5・1　緒　言

ポリ塩化ビフェニール（PCB）は，難燃性で優れた絶縁性液体であったが，環境汚染公害によって使用を制限されるようになった。それを契機に，化学的に安定で高絶縁耐力をもった難燃性液体の研究が活発になって来た。

又，優れた熱的性質を持った液体フレオン113（$CCl_2F-CClF_2$）は，各種の電気機器の冷却材料及び絶縁材料として使用されており，その絶縁性能についてもよく研究されている。しかしながら，一般にフレオンは塩素原子を含んだ分子構造を持っており，絶縁破壊時の分解による有害物質（Cl_2）を生成する可能性がある。

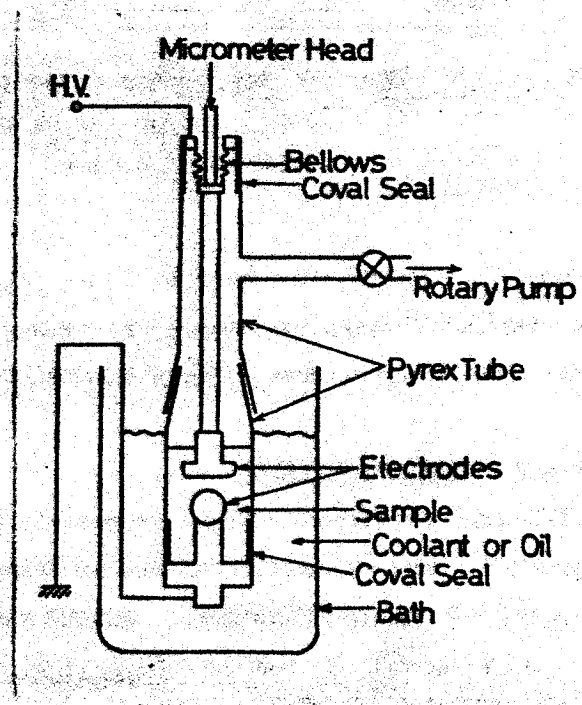
本章では，分子構造中に塩素原子を含まないフッ化炭素液体の絶縁破壊特性について述べる。フッ化炭素液体は，分解による有害物質の発生は起こらず，難燃性である。そして，よく知られているように，フッ素原子の電子親和力は大きく，それ故破壊過程に於ける自由電子の役割はかなり抑制されると考えられる。それで，炭化水素液体の水素原子がフッ素原子に置き換わる事によって，破壊電圧特性にどのような影響が現われるかという事を本章では調べた。

§5・2　実験装置及び方法

使用した高電圧パルサー及び電極は，§3・3 で述べたものと同じである。

第5・1図に 使用したテストセルの概略図を示す。

実験手順は次のようにして行なった。よく洗浄乾燥させたテストセルの下部に，メッシュが1 μm のガラス・フィルターを通して，試料液体を導入し，それが完了するとテストセル上部を装着する。そして，液体窒素中につけ試料液体を固化させ，ロータリーポンプでセル内を真空脱気し，次に温度を上げて試料を液化させる。この真空脱気を3回程度行



第5・1図　テストセルの概略図

ない，破壊実験試料とした。

電極間隔の調整は，セル上部に半田付けられたベローズを介してマイクロメーターヘッドによって行なった。又，破壊電圧の温度依存性の測定に於て，室温よりも高温側では，オイルバスにヒーターを入れ，温度制御装置で温度を安定させた。又，低温側では，バスに有機液体や水とドライアイスや氷の混合物を入れ，有機液体や水の融点を利用して行なった。

用いた液体試料の分子構造，沸点，融点を第5・1表に示す。

	Molecular Structure	M.P. (°C)	B.P. (°C)
Perfluoro-trans-4-methyl-2-pentene	$CF_3-CF(CF_3)-CF=CF-CF_3$	-88*	48**
Trans-4-methyl-2-pentene	$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CH_3$	-140.8	58.5
Perfluoro-benzene	C_6F_6	11	81
Benzene	C_6H_6	5.5	80.1
n-Hexane	C_6H_{14}	-95.3	68.7

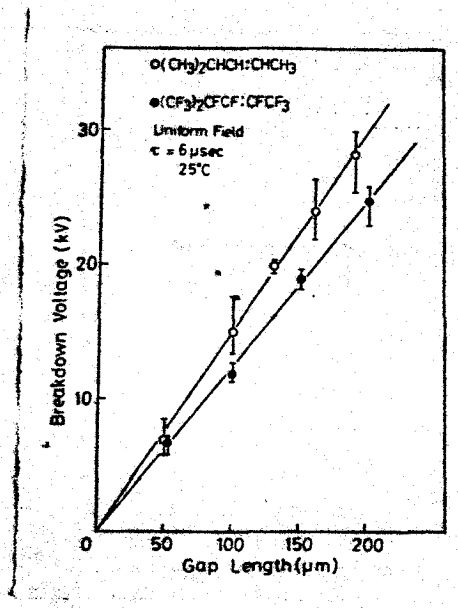
第5・1表　試料液体の分子構造，沸点，融点
（*：著者によって測定，**：柳田による[1]　他の液体の沸点，融点は「化学便覧」[6]による）

trans－4－methyl－2－pentene，C_6H_{14}，C_6F_6，C_6H_6　は半井化学製の特級を用いた。又，perfluoro－trans－4－methyl－2－penteneは，triethylamineとKFのような基を用いてhexafluoro-propeneを2量化する事によって得られたものである。[3)～5)]

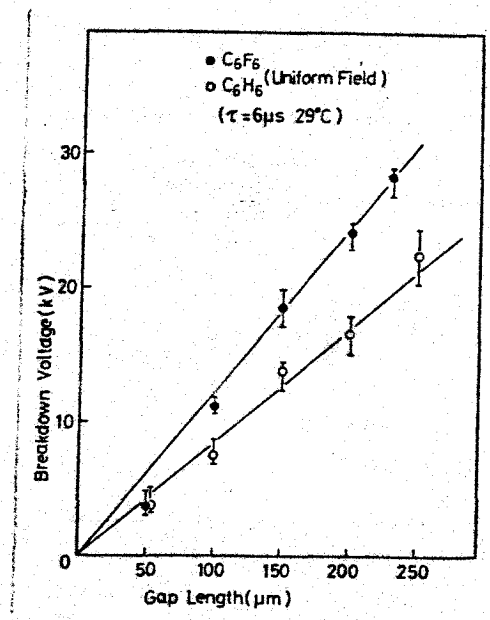
§ 5・3　実験結果及び検討

第5・2図に，perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene　の室温での破壊電圧の電極間隔依存性を，trans－4－methyl－2－penteneの場合と一緒に示す。perfluoro－trans－4－methyl－2－penteneの破壊電圧は，電極間隔の増加と共に直線的に高くなる。しかし，trans－4－methyl－2－penteneの場合よりも少し低い。又，第5・3図に，perfluorobenzeneとbenzeneの破壊電圧の電極間隔依存性を示す。

一般に，フッ素原子の電子負性は，水素原子よりも大きい事が知られている。それで，フッ化炭



第5・2図　trans－4－methyl－2－pentene と perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene の破壊電圧の電極間隔依存性



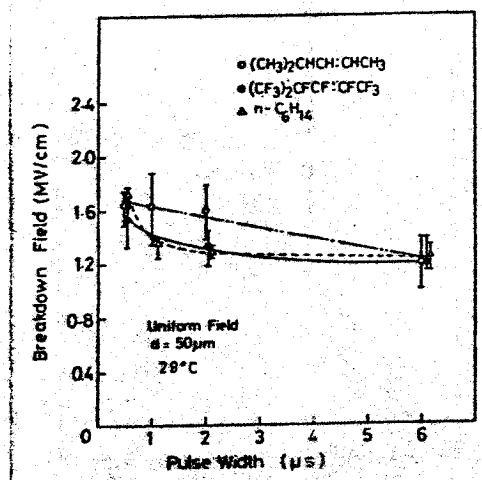
第5・3図　benzene と perfluorobenzene の破壊電圧の電極間隔依存性

素液体中に於いては，注入電子の寿命が炭化水素液体中よりもかなり短かいと考えられ，破壊過程に於ける自由電子の役割は制限されると期待される。しかし，第5・2図，第5・3図に示すように，分子中の水素原子がフッ素原子と置き換っても，破壊強度には，大きな変化は見られなかった。

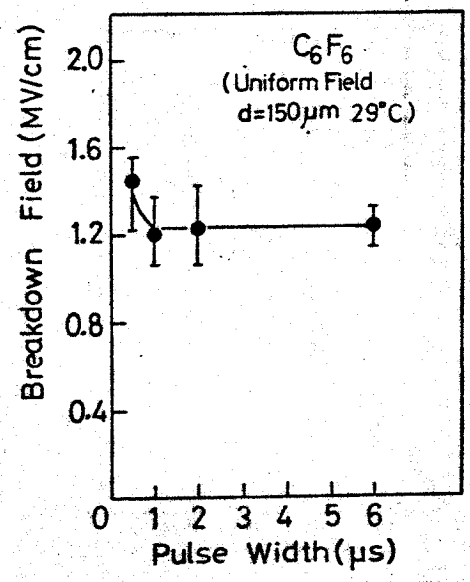
次に，第5・4図に，perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene，trans－4－methyl－2－pentene 及び n－hexane の破壊電圧の電圧パルス幅依存性を示す。又，第5・5図に，perfluoro benzene の破壊電界の電圧パルス幅依存性を示す。これらの図から，破壊電圧は，パルス幅が短かくなると，急激に上昇する。

第5・6図に，perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene，trans－4－methyl－2－pentene 及び n－hexane の破壊電界の温度依存性を示す。これら全ての液体は，温度が低くなると徐々に破壊電界は高くなり，融点近くで急激に高くなる。これらの事から，破壊機構として，気泡破壊を考えるのが妥当であると思われる。つまり，フッ化炭素液体に於いては，上に述べたように，液体中に注入された電子は，大きな電子負性の為に寿命が短かく，電子的破壊を仮定する事は困難である。

次に，不平等電界条件下での perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene の破壊電圧の結果を述べる。第5・7図，第5・8図には，電極間隔依存性，及び電圧パルス幅依存性を示す。これら

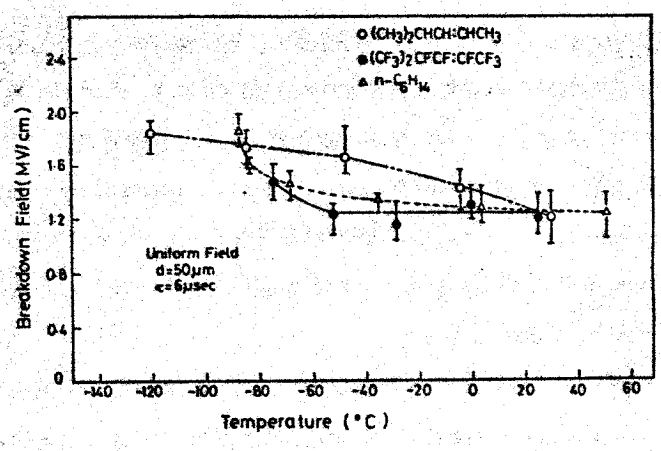


第5・4図　perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene，trans－4－methyl－2－pentene 及び n－hexane の破壊電界の電圧パルス幅依存性

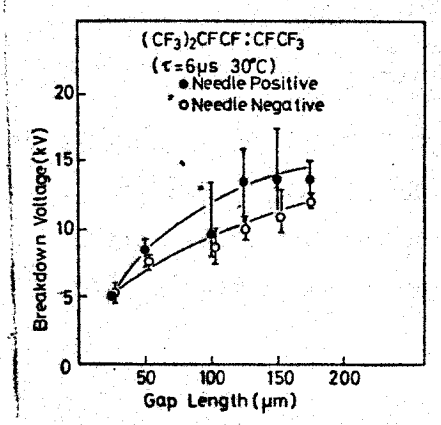


第5・5図　perfluoro－benzene の破壊電界の電圧パルス幅依存性

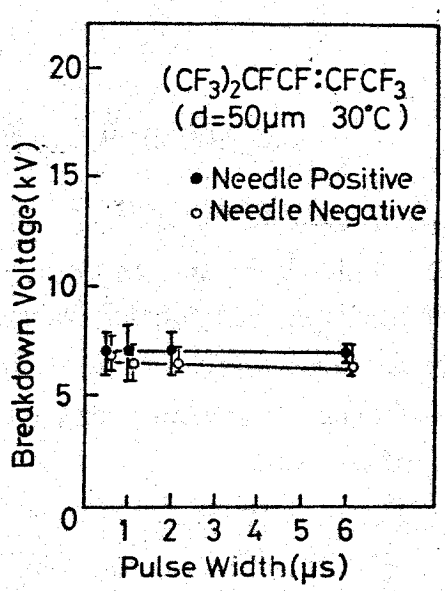
から，負針の破壊電圧は，電極間隔の短かい所では，正針の破壊電圧と殆ど同じであるが，電極間隔が長くなると，負針の方が正針よりも低くなって来る。このような極性効果は，炭化水素液体の場合と全く違っている。一般に炭化水素液体に於いては，正針の破壊電圧の方が，負針の場合よりも低いが，これは，空間電荷と正ストリーマー進展によって説明されている。これらの事は，フッ化炭素液体の破壊機構が，炭化水素液体の破壊機構と完全には同じでないという事を示している。しかし，この違いの原因は，現在のところ不明である。それ故，その原因を究明する事は，今後に残された課題である。



第5・6図　perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene，trans－4－methyl－2－pentene 及び n－hexane の破壊電界の温度依存性



第5・7図 不平等電界下での perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene の破壊電圧の電極間隔依存性



第5・8図 不平等電界下での perfluoro－trans－4－methyl－2－pentene の破壊電圧の電圧パルス幅依存性

§ 5・4 結 言

本章に於いて，フッ化炭素液体の絶縁破壊に関して得られた結果をまとめると次のようになる。

1）フッ化炭素液体の破壊強度は，同様の分子構造を持った炭化水素液体と殆ど同じであった。

2）フッ化炭素液体の破壊機構は，電子的破壊（電子雪崩）ではなく，気泡破壊が重要な役割を果たすものと考えられる。

3）しかし，フッ化炭素液体の破壊機構は，破壊電圧の極性効果等より，炭化水素液体の場合とは，完全には同じではない。

これらの結果より，フッ化炭素液体は，難燃性，化学的安定性，無害，比較的高い破壊電圧，等の為に，ある種の電気機器の絶縁材料，冷却材料として有用であると考えられる。

第五章　参考文献

1) 柳田；私信
2) 日本化学会編；化学便覧基礎編 I （丸善）(1975) p.141
3) N.Ishikawa and A.Seki; Nippon Kagaku Zasshi (1972) p.2214
4) N.Ishikawa and T.Mizuno; Japan Kokai vol.49-134 (1974) p.614
5) T.Mizuno, N.Ishikawa and S.Nakamura; Japan Kokai vol.50-117 (1975) p.705

第6章　レーザー光による液体誘電体の絶縁破壊

§6・1　緒　言

レーザーが1960年に出現して以来[1]，強力なレーザー光による光学素子の破壊（損傷）は，多くの研究者の興味の対象となり，精力的に研究が行なわれて来た。そして，気体や固体のレーザー光による絶縁破壊の機構は，現在では，自由電子の雪崩増倍によって説明されている[2)〜7)]。しかしながら，誘電液体にも，Qスイッチレーザー光を集光すると，絶縁破壊が，気体や固体の場合と同様に，鋭い衝撃音と発光を伴なって生じる。同時に，小さな気泡ができたり，キャビテーションが起ったりする。この時の衝撃波や気泡の発生伸展については，高速度写真やシュリーレン法を用いてある程度詳しく研究されているが[8)〜11)]，レーザー光による液体の破壊機構そのものについては，殆んど研究されていない[12)13)]。

又，第1章序論にも述べたように，液体誘電体の絶縁破壊の基礎過程に対する知見を得る為には，なるべく2次的因子を抑える事が必要であるが，直流破壊の場合に於いては，電極の存在が，一般に次のような理由で破壊過程を複雑にしている。

i）電極表面のコントロールできない小突起からの電子注入による気泡形成

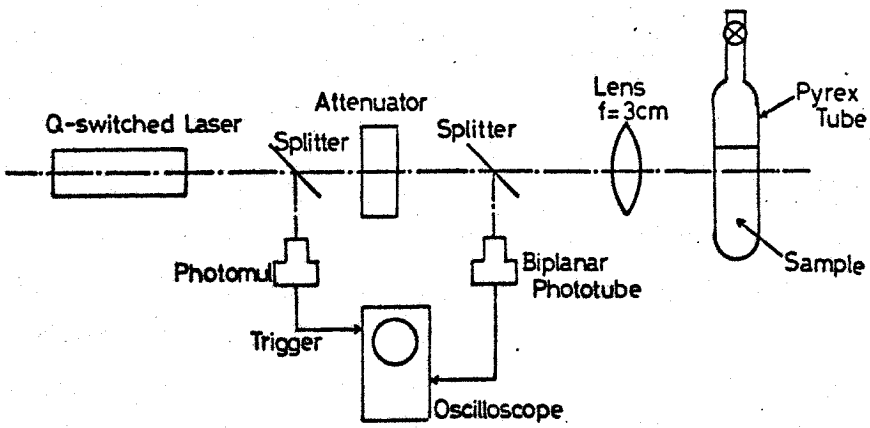
ii）電極とバルク間の空間電荷による電界の歪み。

しかしながら，レーザー光は，電極を用いずに液体の絶縁破壊を起こす事ができるので，上述の外因的な影響を除去して考える事ができる可能性がある。又，気体のレーザー光による破壊電界は液体自身のそれよりも高いと考えられるので，溶解ガス，気泡の影響は無視でき，液体の本質的破壊強度を求める事ができる可能性がある。

本章では，以上のような観点に立ち，Qスイッチガラスレーザー及びQスイッチルビーレーザーを用いて液体の絶縁破壊機構を調べた。

§6・2　実験装置及び方法

第6・1図に，レーザー光による液体の絶縁破壊実験装置の概略図を示す。用いたレーザーは，回転プリズムによるQスイッチ・Ndガラスレーザー（波長$\lambda = 1.06\,\mu m$，パルス半値幅$\tau = 40$ nsec）と，可飽和色素（ニトロベンゼンに溶かしたバナジウム・フタロシアニン）によるQスイッチルビーレーザー（$\lambda = 0.6943\,\mu m$，$\tau = 20$ nsec）である。これらから発振されたレーザー光を，焦点距離f＝3 cmのレンズで，パイレックス管（内径23 mmφ）中の試料液体に集光した。破壊の確認は焦点での発光と，小さな気泡の生成とで行なった。レーザー光電界（又は，レーザー光強度）は，サーモパイルTRG107で測定したレーザー光出力と，レンズの焦点でAl箔にレー



第6・1図　　レーザー光破壊実験装置図

ザー光で穴をあけた時のその穴の径から面積を計算し，次式を用いて求めた。

$$I = \frac{W}{S} \qquad (6・1)$$

$$E = \left(\frac{I}{C\varepsilon_0 \varepsilon_\infty}\right)^{1/2} = \left(\frac{I}{\varepsilon_0 C n^2}\right)^{1/2} \qquad (6・2)$$

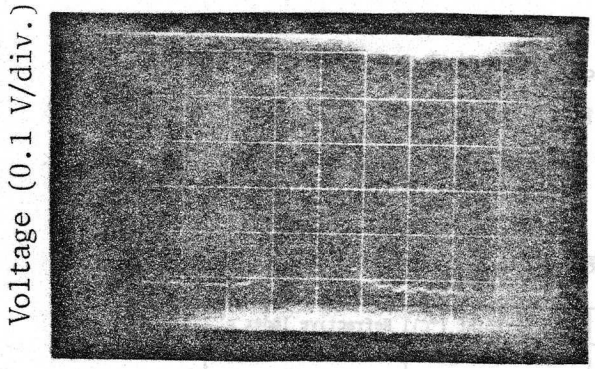
但し，I：レーザー光強度，E：レーザー光電界（実効値），W：レーザー光出力，S：集光断面積（3.8×10^{-5} cm^2），C：光速，ε_0：真空中の誘電率，ε_∞：液体の光領域での比誘電率，n：屈折率（$\varepsilon_\infty = n^2$）である。

又，試料に入射するレーザー光強度は，レーザー出力を一定にしておいて，硫酸銅溶液のフィルターの濃度を変化させる事によってコントロールされ，そして，バイプラナー光電管でモニターした。第6・2図に，バイプラナー光電管でモニターされたレーザー光波形を示す。

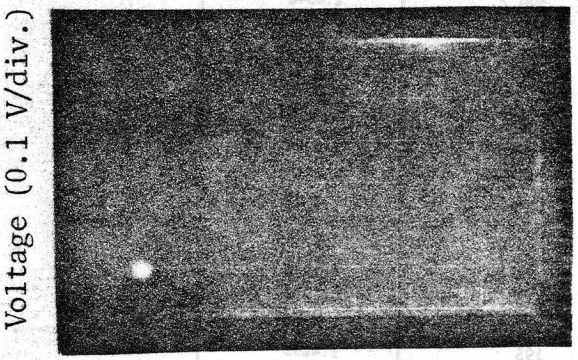
又，レーザー光破壊電界の温度依存性を測定したが，室温よりも高温領域では，第6・3図(a) に示すように，直径6 cm$^\phi$ のパイレックス管のまわりにタングステン線をまきつけて，それに電流を流す事によって，その中の試料の温度を上げた。温度は，スライダックの電圧で調整した。又，室温よりも低温領域では，第6・2図(b) に示すようなクライオスタットを用いた。試料を入れたパイレックス管の外側にドライアイスと有機溶媒とを入れ，その有機溶媒の融点で実験を行なった。

次に，レーザー光破壊と電圧パルス破壊を比較するために，前章迄に述べたnano sec，μ sec 高電圧パルサー及び，第5・1図のテストセルを用いた。

最後に，実験を行なうに当たって次のようにして試料の精製を行なった。



(a) Ruby Laser



(b) Nd-Glass Laser

第6・2図　レーザー光波形

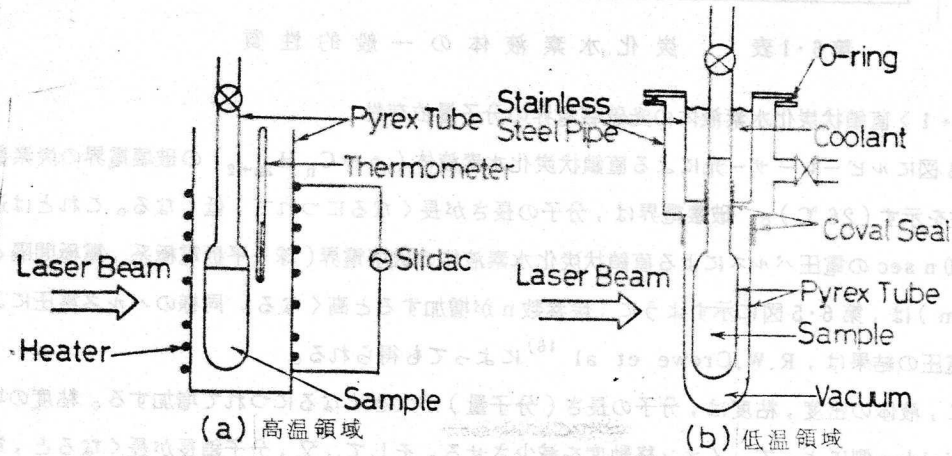
(1) ガラスフィルターで試料をろ過し，テストセルに入れる。

(2) 液体窒素で試料を凍化させ，10^{-3} torr 下で真空脱気する。

(3) 温度を上げて試料を融かす。

(4) (2)，(3)の操作を数回繰り返す。

(5) Ar ガスを封入する。



第6・3図　光破壊電界の温度依存性測定装置

§ 6・3　炭化水素液体のレーザー光による絶縁破壊の実験結果及び検討

炭化水素液体は，液体誘電体の絶縁破壊及び電気伝導の基礎過程を研究するのに古くから用いられて来ている。そこで本節でも，液体のレーザー光破壊の基礎過程を調べるために，種々の炭化水素液体を用いた。

用いた炭化水素液体の一般的性質を第6・1表に示す。

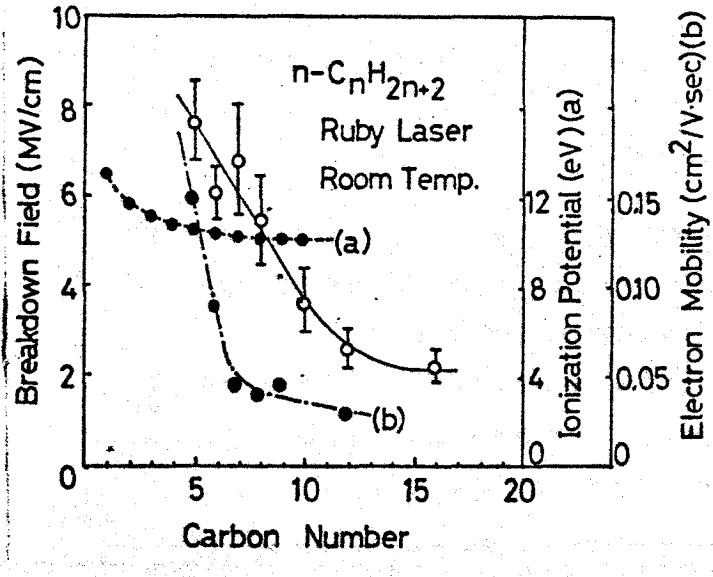
Liquid	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Refractive Index n_D^{25}
n-Pentane	-127.7	36.07	1.35309
n-Hexane	-95.3	68.7	1.37034
n-Heptane	-90.6	98.4	1.38522
n-Octane	-56.8	125.7	1.39321
n-Decane	-29.7	174.1	1.40771
n-Dodecane	-9.6	216.3	1.4175
n-Hexadecane	18.2	286.8	1.4308
n-Eicosane	36.8	309.7	1.4346
2-Methylpentane	-153.7	60.3	1.36866
3-Methylpentane	-118	63.3	1.37197
2,2-Dimethylbutane	-99.9	49.7	1.36413
2,3-Dimethylbutane	-128.5	58.0	1.37044
Cyclopentane	-93.46	49.26	1.4094
Cyclohexane	6.47	80.74	1.42623
Cyclooctane	11.7	62～64	1.4586
Methanol	-97.78	64.65	1.32855
Ethanol	-114.5	78.32	1.3618
1-Butanol	-89.53	117.25	1.3993
1-Hexanol	-46.1	157.85	1.41790
1-Octanol	-15	195	1.4295
Benzene	5.533	80.099	1.50112
Toruene	-94.99	110.626	1.49693
o-Xylene	-25.18	144.41	1.50449
m-Xylene	-47.89	139.10	1.49712
p-Xylene	13.26	138.35	1.495822

第6・1表　炭化水素液体の一般的性質

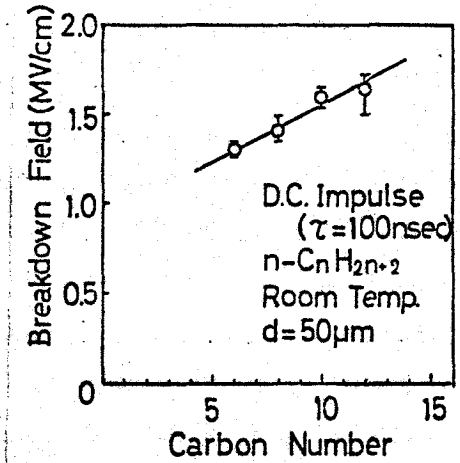
〈6・3・1〉直鎖状炭化水素液体の光破壊電界の分子量依存性

第6・4図にルビーレーザー光による直鎖状炭化水素液体（$n-C_nH_{2n+2}$）の破壊電界の炭素数n依存性を示す（26℃）。破壊電界は，分子の長さが長くなるにつれて，低くなる。これとは逆に，100nsecの電圧パルスによる直鎖状炭化水素液体の破壊電界（球ー平板電極系，電極間隔d＝50μm）は，第6・5図に示すように，炭素数nが増加すると高くなる。同様のパルス電圧による破壊電圧の結果は，R.W.Crowe et al [16]によっても得られる。

一般に，液体の密度，粘度は，分子の長さ（分子量）が大きくなるにつれて増加する。粘度の増加は，Walden側によって，イオン移動度を減少させる。そして，又，分子鎖長が長くなると，電子と分子振動との衝突が増大するので[17]，液体中の自由電子の移動度は，分子鎖長が大きくなる



第6・4図 直鎖状炭化水素液体のルビーレーザー光による破壊電界のn依存性
(a) 直鎖状炭化水素液体の電離ポテンシャル[14]
(b) 電子移動度[15]



第6・5図 直鎖状炭化水素液体の100 n sec電圧パルスによる破壊電界のn依存性（平等電界，d＝50 μm）

と，小さくなると考えられる[18]。しかし，第6・4図(b)に示された電子移動度[15]は，低電界でのトラップ制御又はホッピング伝導のものであるので，破壊電界近傍の高電界では，これらの値よりもかなり大きいであろうと考えられ，破壊機構を必ずしも説明はしない。それで，第6・5図に示す電圧パルス破壊の結果は，次のような機構で説明されると考えられる。つまり，

(1) 液体の直流破壊に重大な影響を与える気泡の形式は，分子量の増大と共に困難になって来る。

(2) 分子量が増大すると，キャリアの移動度が小さくなるので，電界から電子へのエネルギー入力は小さくなる。

一方，高周波破壊理論によると[3)4)19)]，電子の運動方程式は

$$m\frac{dv}{dt} + m\nu_m v = eE_0 e^{j\omega t} \qquad (6・3)$$

$$\therefore\ v = \frac{-eE_0}{m(j\omega + \nu_m)} \qquad (6・4)$$

故に，単位時間に電子が電界から得るエネルギーは

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \overline{-e\,E\cdot v} = \frac{e^2 E_0^{\ 2}}{m}\cdot\frac{\nu_m}{\omega^2 + \nu_m^2} \qquad (6・5)$$

となる。但し，E_0；電界強度（実効値），ω；電界の角周波数，ε；電子のエネルギー，m；電子の質量，e；電子の電荷，v；電子のドリフト速度，ν_m；電子と分子との平均衝突周波数であ

る。レーザー光のような光周波数領域に於いては，$\omega \gg \nu_m$ と考えられるので，（6・5）式は

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt}=\frac{e^2 E_0^{\,2}}{m}\cdot\frac{\nu_m}{\omega^2} \qquad (6\cdot 6)$$

となり，エネルギー入力（$d\mathcal{E}/dt$）は，平均衝突周波数 ν_m に比例するようになる。よって，分子鎖が長くなると，ν_m は大きくなり，$d\mathcal{E}/dt$ も大きくなる。従って，分子鎖長が長くなるにつれて，レーザー光による破壊電界が下がって来る事が定性的に説明される。

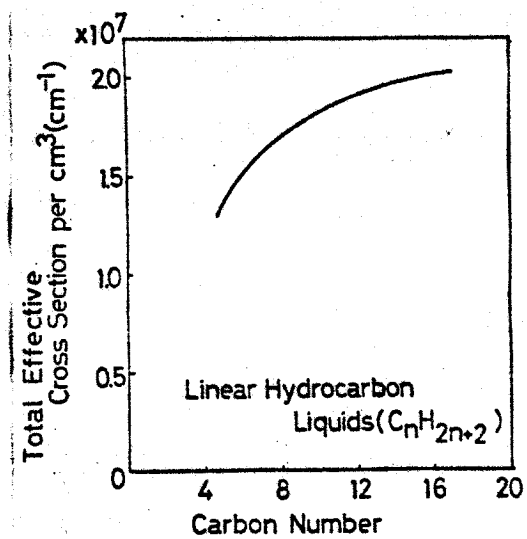
今，第2章で述べた，I.Adamczewski [20] の方法によって，直鎖状炭化水素液体（$n-C_nH_{2n+2}$）の単位体積当たりの電子と分子との全実効衝突断面積Sを計算すると〔（2・42）式〕，第6・2表のようになり，これを炭素数nの関数として示すと，第6・6図のようになる。

このように，全実効衝突断面積Sは，炭素数が増加するにつれて大きくなり，n＝12以上では飽和の傾向がある。K.Yoshino et al.,[17] は，電子と分子との衝突断面積が炭素数nと共に増加するという実験結果を示している。これらの事は，上に述べた推測を支持している。

又，第6・4図(a) に示したように[14]，直鎖状炭化水素液体の電離ポテンシャルは，実験範囲の液体に対しては，殆んど一定であると考えられる。それで，基底状態からの多光子吸収過程だけでは，炭素数の増加と共に光破壊電界が下がるという結果を説明し得ない。

n	Liquid C_nH_{2n+2}	M (g/mol)	ρ(g/cm^3)	S (10^7cm^{-1})
5	n-Pentane	72.14	0.627	1.37
6	n-Hexane	86.17	0.659	1.51
7	n-Heptane	100.19	0.6838	1.62
8	n-Octane	114.22	0.703	1.70
10	n-Decane	142.27	0.730	1.82
12	n-Dodecane	170.34	0.751	1.91
14	n-Tetradecane	198.37	0.762	1.97
16	n-Hexadecane	226.45	0.775	2.02

第6・2表　直鎖状炭化水素液体の単位体積当たりの全実効衝突断面積



第6・6図　直鎖状炭化水素液体の単位体積当たりの電子と分子との全実効衝突断面積の炭素数n依存性

〈6・3・2〉直鎖状炭化水素液体の光破壊電界の温度依存性

第6・7図に，ルビーレーザー光によるn－dodecane（$C_{12}H_{26}$）の破壊電界の温度依存性を示す。破壊電界は，温度が高くなるにつれて高くなる。この結果は，第6・8図に示すように100n sec電圧パルスによるn－dodecaneの破壊電界（球－平板電極系，d＝50μm）の温度依存性と逆の傾向を示している。

一般に，電圧パルスによる破壊電界の温度依存性は次のように説明されている。

(1) 温度が高くなると，粘度が小さくなり，その結果，キャリアの移動度が大きくなって，電界からのエネルギー入力が大きくなる。

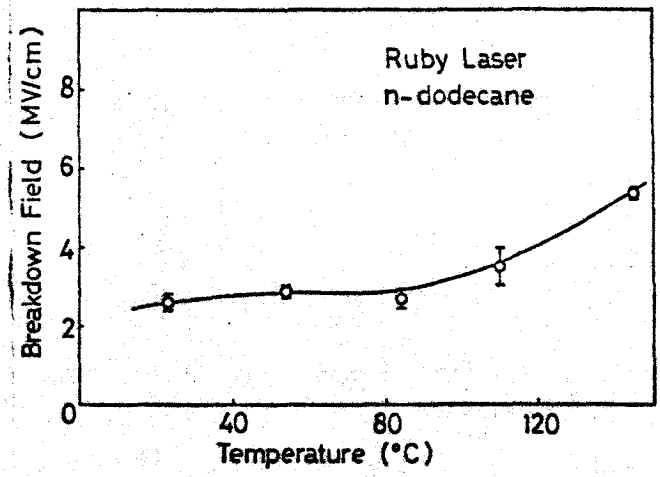
(2) 高温では，気泡の形成が容易になる。

しかしながら，レーザー光による気体の破壊強度が液体自身のそれよりも高いと考えられるので，レーザー光による液体の破壊の場合，気泡の形成は重要ではないと考えられる。それ故高温での密度の減少が重要な役割を果たしているのかもしれない。

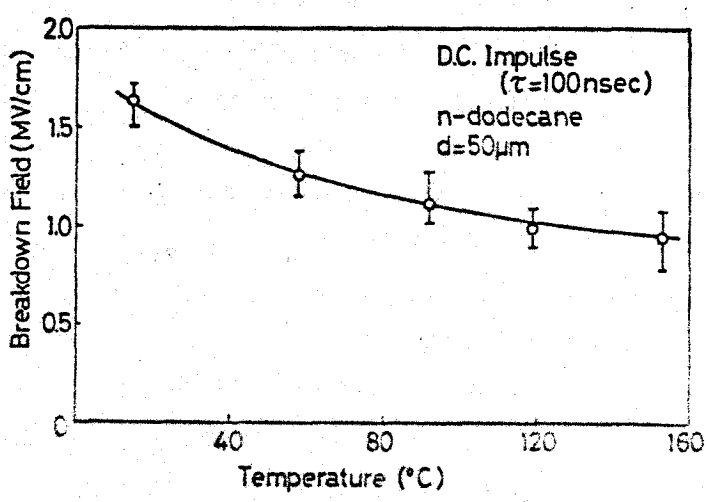
今，I.Adamczewski[20]によると，炭素数nの直鎖状炭化水素液体の温度tでの密度ρは

$$\rho = \frac{14.026n+2.01626}{15.6(n+2.27)\left(1+\frac{0.0194}{n+8}t\right)} \quad [g/cm^3] \qquad (6\cdot7)$$

のように表わせる。n－dodecane（n＝12）の場合に，（6・7）式と（2・42）式とを適用して，

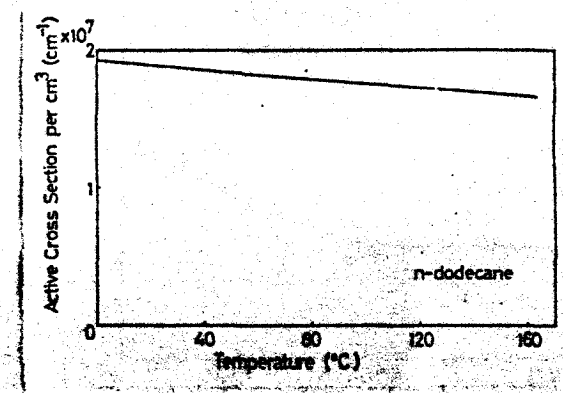


第6・7図　ルビーレーザー光によるn－dodecaneの破壊電界の温度依存性

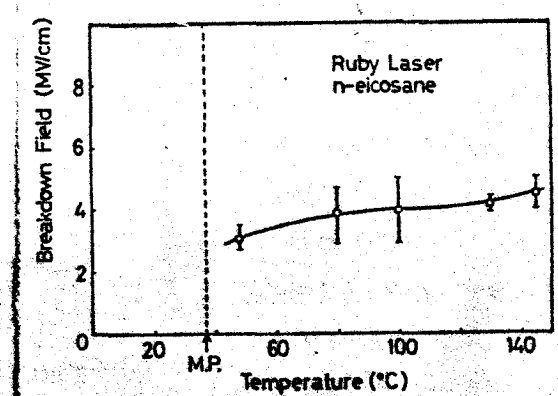


第6・8図　100n sec電圧パルスによるn－dodecaneの破壊電界の温度依存性

単位体積当たりの電子と分子との全実効衝突断面積Sを計算し，その温度依存性を示すと，第6・9図のようになる。この事から，高温領域では，平均衝突周波数ν_mが減り，（6・6）式より，単位時間当たりのエネルギー入力が小さくなるので，光破壊電界が高くなるものと考えられる。よって，第6・7図の結果が定性的に説明される。同様の結果はn－eicosane（$C_{20}H_{42}$）の場合についても得られており，それを第6・10図に示す。



第6・9図 n－dodecaneの全実効衝突断面積の温度依存性



第6・10図 n－eicosaneのルビーレーザー光による破壊電界の温度依存性

〈6・3・3〉光破壊電界に及ぼす分子構造の影響

〈6・3・1〉では，直鎖状炭化水素液体のルビーレーザー光による破壊電界を測定したが，ここでは，C_6H_{14}の化学式を持つ5種の液体，n－hexane，2－methylpentane，3－methyl pentane，2，2－dimethyl butane，2，3－dimethyl butaneのルビーレーザー光破壊電界を測定し，分子量が同じであっても，分子構造が異なれば光破壊電界がどのように変化するのかを調べた。第6・3表に，それらの液体の分子構造を示しておく。

この時の実験結果は，第6・11図に示されているが，側鎖を1つ持った2－methylpentane,3－methylpentaneの破壊電界は，n－hexaneよりも非常に高く，2－methylpentaneは，本実験で用いたルビーレーザーの出力では破壊させる事が出来なかった。又，側鎖を2つ持った2,2－dimethylbutane,2，3－dimethylbutaneの破壊電界は，n－hexaneと同じ位かやや高いという結果を得た。この結果は，再現性があったが，現在の所理由はわかっていない。

〈6・3・4〉アルコールの光破壊電界

第6・12図にノーマル・アルコール（n－C_nH_{2n+1}・OH）のルビーレーザー光による破壊電界の炭素数n依存性を示す。この場合も，直鎖状炭化水素液体（第6・4図）と同様に，炭素数nが増えると光破壊電界は減少する。この事は，炭素数nが増えると衝突周波数ν_mが増え，（6・6）

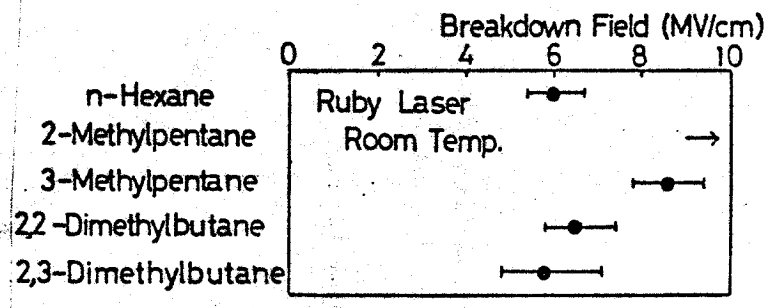
式より，エネルギー入力が大きくなるという事によって説明される。しかし，直鎖状炭化水素液体に比べて，破壊電界の絶対値と，その変化の割合が小さい。これは，測定範囲のアルコールが，直鎖状炭化水素液体に比べて，密度，屈折率が大きく，又，沸点も高い事によるのかもしれない（第6・1表）。そして，C－H（98.7 kcal／mol）とC－O（86 kcal／mol）の結合エネルギーの違いが効いているのかもしれない[22]。

Liquid	Molecular Structure
n-Hexane	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
2-Methylpentane	$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$
3-Methylpentane	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$
2,2-Dimethylbutane	$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH_3$
2,3-Dimethylbutane	$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$

第6・3表　C_6H_{14}の化学式を持った5種の液体の分子構造

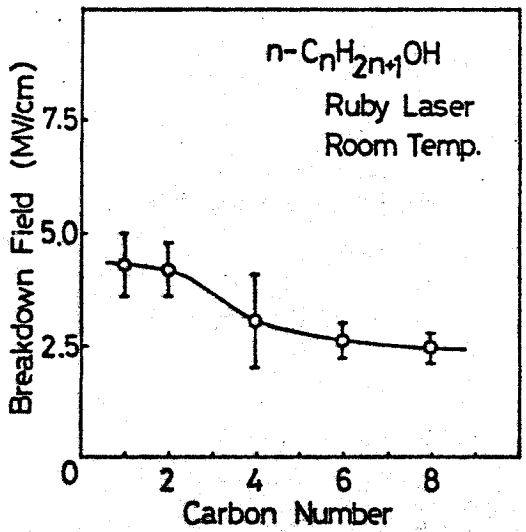
〈6・3・5〉環状炭化水素液体の光破壊電界

第6・13図に，cyclohexane（C_6H_{12}）を含めた，芳香族炭化水素液体のルビーレーザー光による破壊電界を示す。cyclohexaneを除いて（cyclohexaneの光破壊電界はn－hexaneの光破壊電界に近い），芳香族炭化水素液体の光破壊電界は，殆ど一定で，飽和炭化水素液体よりもかなり低い。これは，芳香族炭化水素液体がベンゼン環を持っており，そのπ電子が効いている為と思われる。つまり，π電子を含んだ液体は，一般に，光吸収端が，直鎖状炭化水素液体に比べて，長波長側にシフトしている。従って，芳香族炭化水素液体のレーザー光破壊に於いては，多光子吸収電離の確率が大きくなり，π電子が初期電子として供給されやすくなるものと考えられる。よって，破壊電界は低くなる。

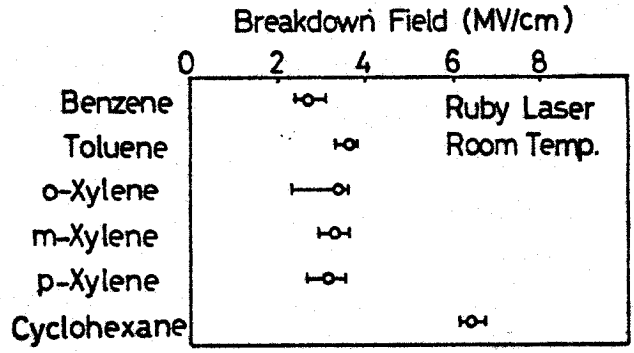


第6・11図　C_6H_{14}の化学式をもった5種の液体のルビーレーザー光による破壊電界

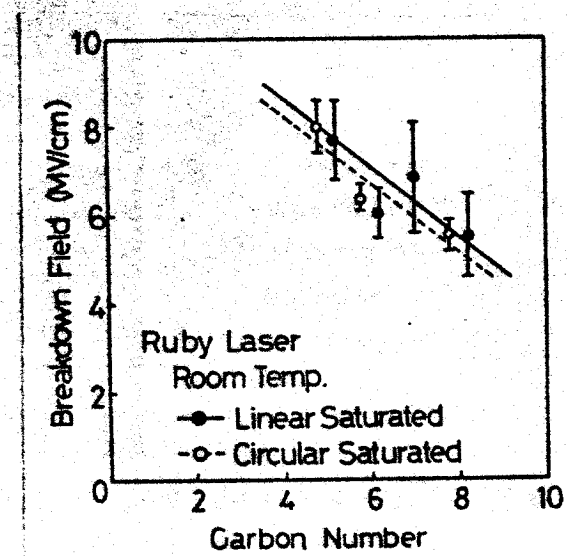
次に，環状飽和炭化水素液体（C_nH_{2n}）のルビーレーザー光による破壊電界の炭素数n依存性を，直鎖状飽和炭化水素液体（C_nH_{2n+2}）と一緒に第6・14図に示した。直鎖状の場合と同様に，環状の破壊電界は，nが増えると低くなるが，直鎖状に比べてやや低いか又は同じ程度である。



第6・12図　ノーマル・アルコールのルビーレーザー光による破壊電界の炭素数依存性



第6・13図　芳香族炭化水素液体及びcyclohexaneのルビーレーザー光による破壊電界

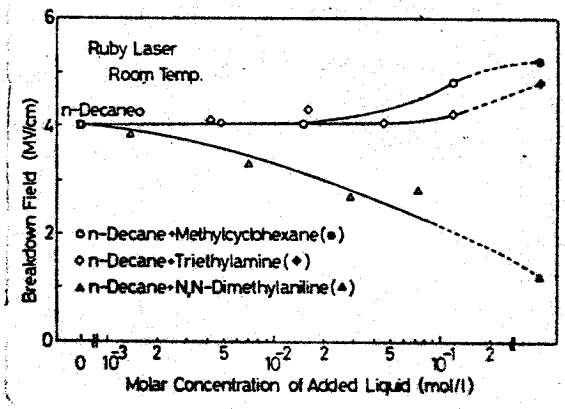


第6・14図　環状飽和炭化水素液体のルビーレーザー光による破壊電界

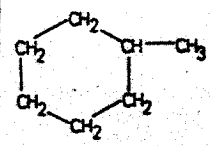
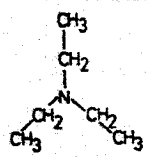
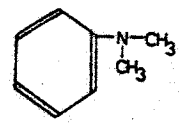
〈6・3・6〉混合液体の光破壊電界

光破壊電界の異なる炭化水素液体を混ぜ合わせた時，光破壊電界がどの様に変化するかを調べた。第6・15図に，n－decane（$C_{10}H_{22}$）に種々の液体（methylcyclohexane，triethylamine，

N,N－dimethylaniline）を加えて行った時，その混合液体のルビーレーザー光による破壊電界を，添加液体のモル濃度の関数として示したものである。又，第6・4表には，添加した液体の一般的性質を示しておいたが，これからわかるように，ベンゼン環を持って，しかも電離ポテンシャルの低いN,N－dimethyl－anilineを添加して行った時，光破壊電界は，そのモル濃度が10^{-3} mol／l 程度から低下し始め，モル濃度が大きくなるにつれて徐々に下がるという事がわかる。しかしながら，methylcyclohexaneやtriethylamineを加えた場合，光破壊電界は，測定領域のモル濃度ではあまり大きな変化はなかった。ところで，ここで注意しなければならない事はtriethylamineは電離ポテンシャルが低いにもかかわらず，光破壊電界は比較的高い事である。これは，π電子が存在しない事によるものと思われる。

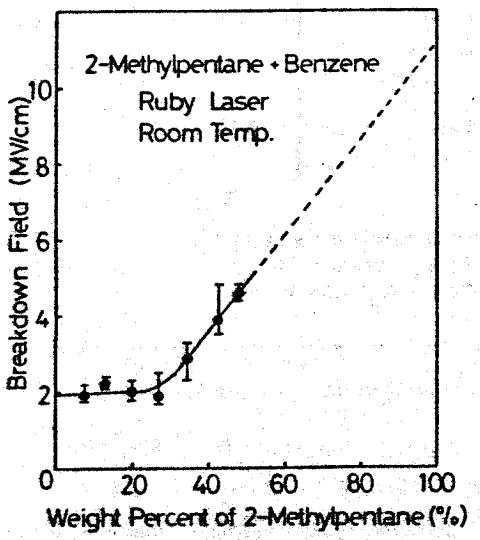


第6・15図　n－decaneに種々の液体を加えて行った時のルビーレーザー光による破壊電界の添加液体のモル濃度依存性

	Methylcyclohexane	Triethylamine	N,N-Dimethylaniline
Molecular Structure			
Melting Point (°C)	-126.34	-114.5	2.45
Boiling Point (°C)	101.05	89.35	193.5
Refractive Index n_D^{25}	1.42321	1.4010	1.5587
Ionization Potential (eV)	9.85	7.5	7.12

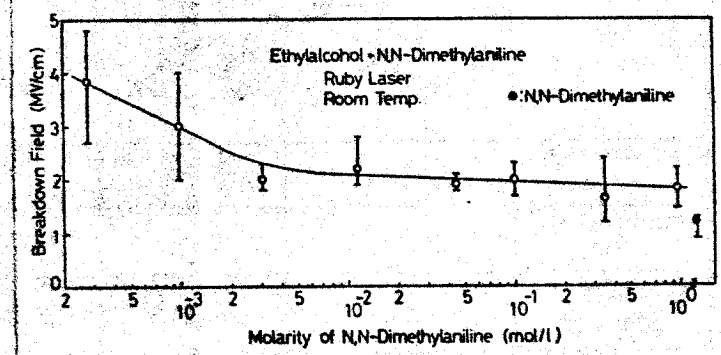
第6・4表　添加した液体の一般的性質

同様の結果を第6・16図及び第6・17図に示す。第6・16図は，2－methylpentaneにbenzeneを加えて行った時のルビーレーザー光による破壊電界を，2－methylpentane の重量%の関数として表わしたもの，又，第6・17図は，ethylalcoholにN,N－dimethylanilineを加えて行った時のルビーレーザー光による破壊電界を，N,N－dimethylanilineのモル濃度の関数として表わしたものである。これらも，第6・15図と同様の結果が得られた。



第6・16図　2－methylpentaneにbenzeneを加えて行った時のルビーレーザー光による破壊電界の2－methylpentaneの重量%依存性

以上より，ベンゼン環を持った液体を添加して行った時，破壊電界は下がってくるが，それは，ベンゼン環中のπ電子を初期電子として供給するのに必要なエネルギーは，飽和炭化水素液体の場合に比べてかなり小さい事によると考えられる。



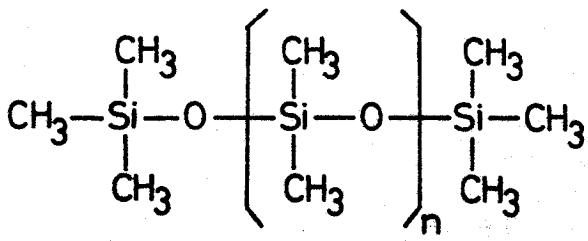
第6・17図　ethylalcoholにN,N－dimethylanilineを加えて行った時のルビーレーザー光による破壊電界のN,N－dimethylanilineのモル濃度依存性

§6・4　シリコーン油のレーザー光による絶縁破壊の実験結果及び検討

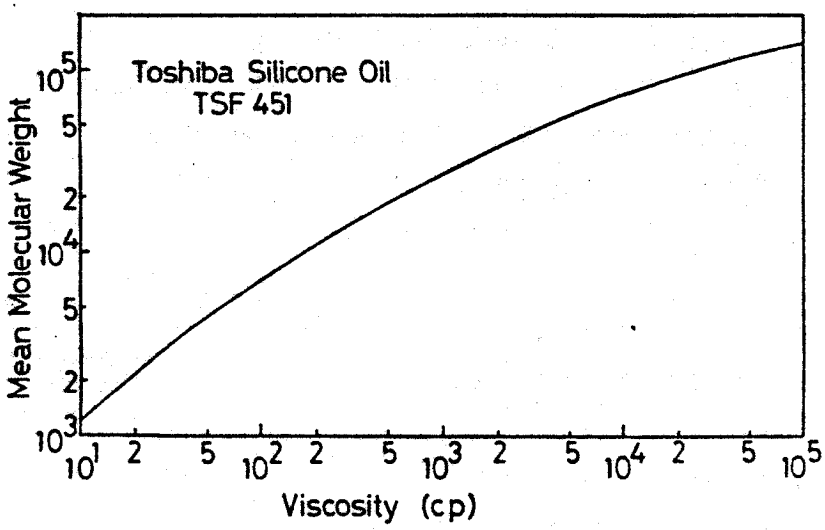
シリコーン油は，優れた電気絶縁特性を持ち，かつ耐熱，耐寒性にすぐれ，引火点が高く，熱伝導率も大きく，化学的に安定であるので，電気機器の冷却絶縁用液体として利用されている。例えば，新幹線車両トランスの絶縁油として使用されているのを始め，コンデンサー油，ケーブル油などの耐熱絶縁油として広く利用されている。ここでは，このシリコーン油を用いて絶縁破壊実験を

行なった。

用いたシリコーン油は，種々の粘度（$10 \sim 10^5$ centi－poise；以下centi－poiseをcpと略記する）を持った東芝シリコーン製 dimethyl silicone oil TSF451である。dimethyl silicone oilの構造式を第6・18図に示す。粘度が高くなるという事は，図中のnが大きくなる事を意味する。又，シリコーン油の粘度と平均分子量の関係を第6・19図に示す[22]。第6・5表に，試料として用いたdimethyl silicone oil TSF451の一般的性質を示しておく[23]。



第6・18図　dimethyl silicone oil の構造式



第6・19図　シリコーン油の粘度と平均分子量の関係[23]

Viscosity (cp) (25°C)	Density (g/cm^3)	Refractive Index n_D^{25}
10	0.938	1.399
100	0.968	1.403
200	0.969	1.403
500	0.971	1.403
1000	0.972	1.403
10000	0.974	1.404
100000	0.975	1.404

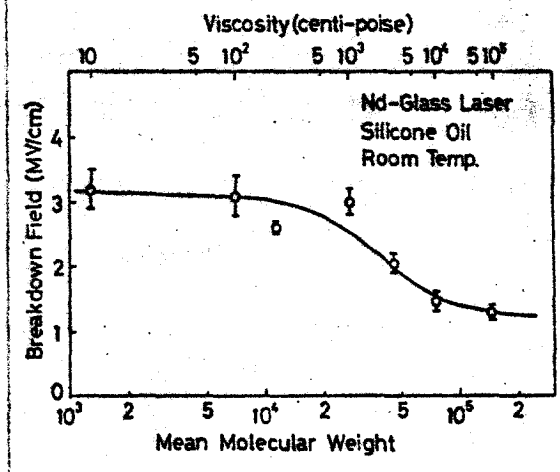
第6・5表　dimethyl silicone oil TSF 451の一般的性質[28]

〈6・4・1〉光破壊電界の平均分子量依存性

第6・20図に，室温（20℃）でのガラスレーザー光によるシリコーン油の破壊電界の平均分子量（又は粘度）依存性を示す。これより，シリコーン油の平均分子量が増加すると，レーザー光破壊電界が減少する事がわかる。又，第6・21図には，ルビーレーザー光によるシリコーン油の破壊電界の平均分子量依存性を示すが，この場合も，ガラスレーザー光による場合と殆ど同じ傾向を示す。しかし，これらを波長依存性としては，単純に議論する事はできないと考えられる。何故なら，用いた2つのレーザー光のパルス幅；モードが同じではないからである。第6・20図と第6・21図の結果は，直鎖状炭化水素液体の場合と同様に，（6・6）式を用いて説明される。つまり，平均分子量が増加すると，電子と分子との平均衝突周波数ν_mが大きくなり，単位時間当たりのエネルギー入力$d\varepsilon/dt$も大きくなる。従って，平均分子量が増えるにつれて，レーザー光破壊電界が下がる。

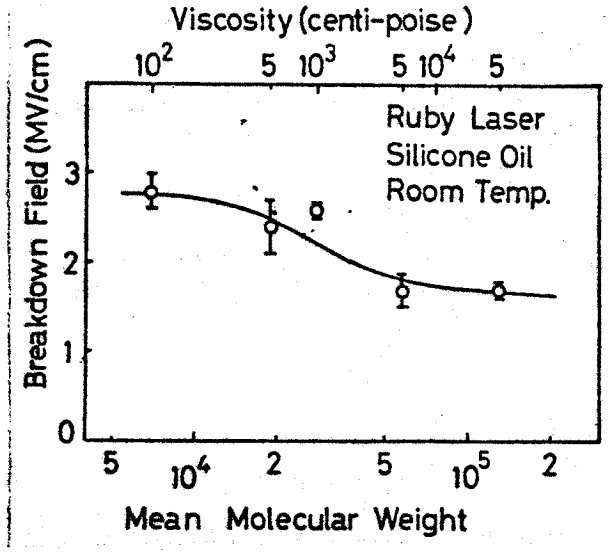
又，第6・22図に，シリコーン油（10cp）のガラスレーザー光破壊の破壊確率を光電界の関数として示しておいた。

第6・23図に6μsec電圧パルスによるシリコーン油の絶縁破壊電界（球ー平板電極系d＝100μm）の平均分子量依存性を示す。この結果は，レーザー光破壊の場合と逆に，平均分子量が大きくなると，破壊電界は高くなる。同様の結果は，T,J.Lewis[24]によっても得られている。これは〈6・3・1〉

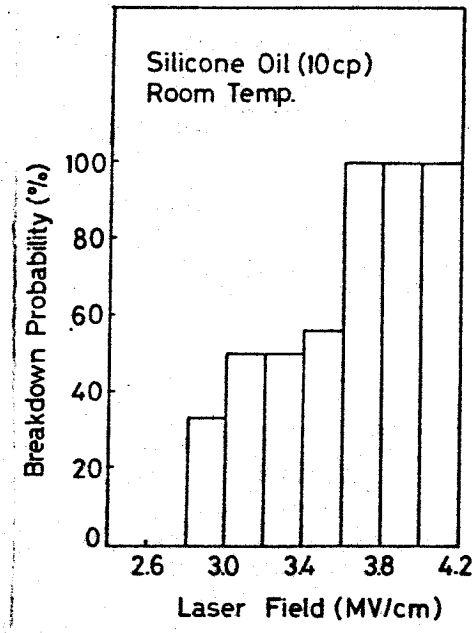


第6・20図　ガラスレーザー光によるシリコーン油の破壊電界の平均分子量依存性

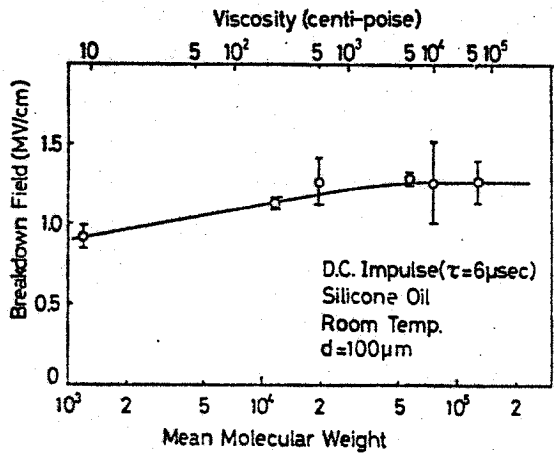
の(1)(2)によって説明されると考えられる。



第6・21図　ルビーレーザー光によるシリコーン油の破壊電界の平均分子量依存性



第6・22図　ガラスレーザー光によるシリコーン油(10cp)の破壊確率のレーザー光電界依存性

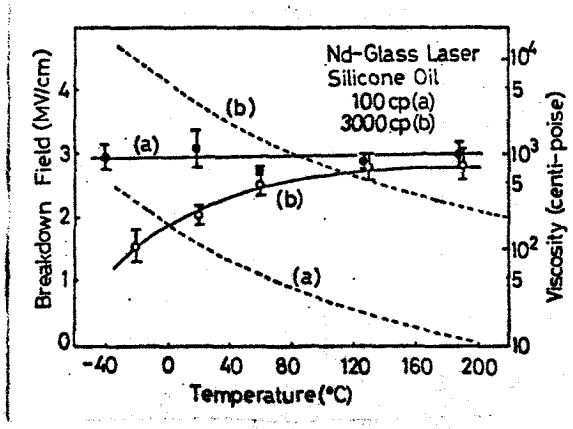


第6・23図　6μsec電圧パルスによるシリコーン油の破壊電界の平均分子量依存性

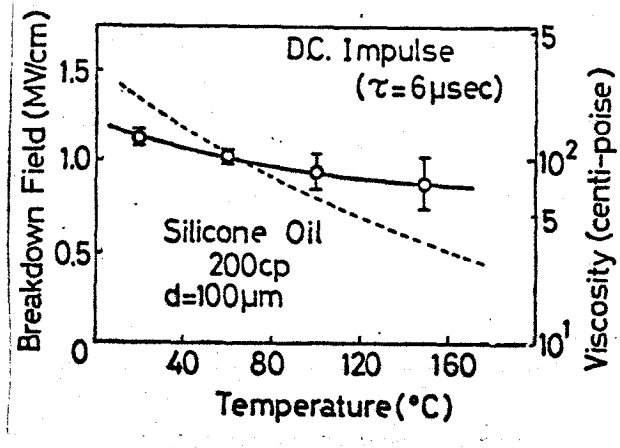
〈6・4・2〉光破壊電界の温度依存性

第6・24図にガラスレーザー光によるシリコーン油100cpと3000cpの破壊電界の温度依存性を示す。100cpのシリコーン油の光破壊電界は，温度に対してそれほど変化していないが，3000

cp の場合は，温度が高くなるにつれて，光破壊電界が高くなるという結果を得た。これは，n－dodecane の場合と同様の結果である（第6・7図）。



第6・24図　ガラスレーザー光によるシリコーン油の破壊電界の温度依存性
(a) 100 cp，(b) 3000 cp
……：シリコーン油の粘度の温度依存性[28]



第6・25図　6μsec 電圧パルスによるシリコーン油（200 cp）の破壊電界の温度依存性（d＝100μm）……：粘度の温度依存性[28]

又，6μsec 電圧パルスによるシリコーン油 200 cp の破壊電界の温度依存性（d=100μm）を示す。この場合，レーザー光破壊の場合とは逆に，破壊電界は温度が高くなるにつれて下がっている。

このような結果は，〈6・3・2〉の直鎖状炭化水素液体の破壊電圧の温度依存性と同様に説明される。

〈6・4・3〉溶解ガスのレーザー光破壊電界への影響

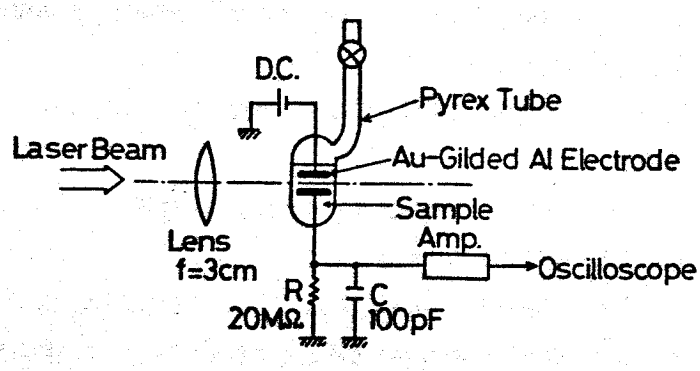
液体中に溶け込んだガスは，直流破壊に於いては重大な影響を及ぼす事が知られているが，レーザー光破壊にはどのような影響を及ぼすのかを調べる為に，SF_6 ガスをシリコーン油 3000 cp に充分溶け込ませてガラスレーザー光による破壊電界を測定した。その結果，2.2～2.0 MV/cm という光破壊電界値を得た。この値は，脱気したシリコーン油 3000 cp の破壊電界値，2.2～1.9 MV/cm と殆んど同じである。この事は，溶解ガスがレーザー光破壊電界には影響を及ぼさないという事を示している。

〈6・4・4〉シリコーン油のガラスレーザー光による誘起電荷

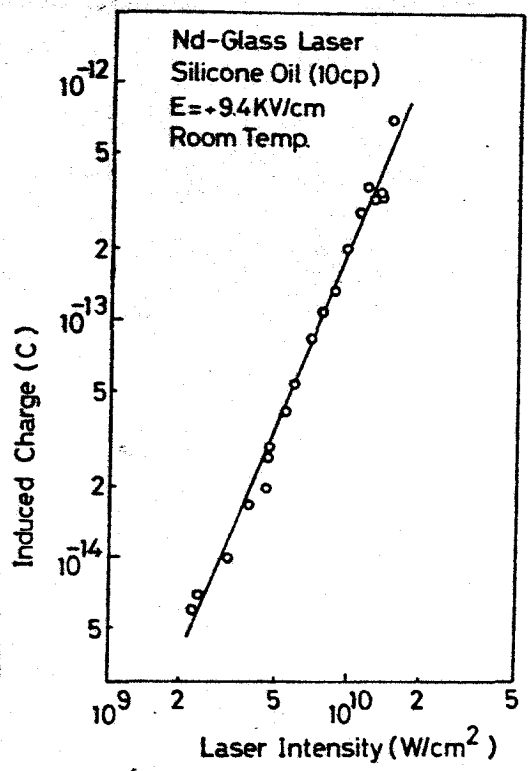
第6・26図に示す実験装置を用いて，ガラスレーザー光によるシリコーン油の誘起電荷を測定した。レーザー光をパイレックス管中の，直流バイアス電界をかけた金メッキアルミニウム電極間（d＝1.9 mm）中に集光して，その時誘起される電荷をアンプを通して測定した。その結果を，レーザー光強度の関数として，第6・27図に示す。この時用いたシリコーン油は 10 cp で，室温で測

定した。又，直流バイアス電界はE＝＋9.4KV／cmであった。これからわかるように，誘起電荷は，レーザー光強度のほぼ2乗に比例して増加している。ここで注意しなければならないのは，誘起電荷信号は，バイアス電界に対して〝ネガティブ〟に生じたという事である。つまり，正の直流バイアス電界を印加すると負電荷が誘起された。

もし，電子が，シリコーン油の分子自身か不純物からレーザー光の多光子吸収によって伝導状態に励起されると，〝ポジティブ〟の誘起電荷信号が現われるものと思われる。それ故に，観測された〝ネガティブ〟誘起電荷信号は，キャリア移動によるものではなく，温度効果によるものであると思われる。つまり，第6・27図の誘起電荷量がレーザー光強度のほぼ2乗に比例する事から，レーザー光の2光子吸収によって励起された状態へ電子が遷移する。そしてその励起状態からの非輻射緩和過程の間に分子振動が活発になり，レーザー光の通過した領域の温度が上昇する。温度が上昇するとシリコーン油の誘電率が減少するので，テストセル中のキャパシタンスが減少し，それでネガティブな誘起電荷信号が現われたものと思われる。



第6・26図　ガラスレーザー光による誘起電荷測定装置



第6・27図　シリコーン油のガラスレーザー光による誘起電荷のレーザー光強度依存性

§6・5　結　言

本章に於いて，レーザー光による液体の絶縁破壊に関する実験より得られた結果をまとめると次のようになる。

1）直鎖状飽和炭化水素液体，環状飽和炭化水素液体，ノーマルアルコール，そしてシリコーン油のレーザー光による破壊電界は，

分子量が増加すると低くなる。しかし，これとは逆に，電圧パルスによる直鎖状飽和炭化水素液体及びシリコーン油の破壊電界は，分子量が増加すると高くなった。

2) 直鎖状炭化水素液体，シリコーン油のレーザー光による破壊電界は，温度が高くなると高くなり，逆にこれらの電圧パルスによる破壊電界は，温度が高くなると低くなった。

3) これらの結果から，レーザー光による液体の破壊は，高周波破壊理論を光周波数領域に拡張して説明された。

4) 同一の化学式を持つ液体でも，分子構造が異なれば，レーザー光による破壊電界も異なって来る。

5) ベンゼン環を持った芳香族炭化水素液体の破壊電界は非常に低く，π電子が初期電子として供給され易い為と考えられる。

6) シリコーン油にSF_6ガスを溶け込ませることによって，レーザー光破壊電界を測定したが，脱気したシリコーン油の破壊電界と変化がなかった。この事より，レーザー光破壊電界に溶解ガスは影響を与えない事が確認された。

7) レーザー光によるシリコーン油の誘起電荷信号はネガティブなものが観測された。

第六章　参考文献

1) T.H.Maiman; Nature vol.187 (1960) p.493
2) Y.Yasojima, M.Takeda and Y.Inuishi; Japan. J. Appl. Phys. vol.7 (1968) p.552
3) N.Bloembergen; IEEE J. Quantum Electron. vol.QE-10 (1974) p.484
4) Y.Yasojima, Y.Ohmori, N.Okumura and Y.Inuishi; Japan. J. Appl. Phys. vol.14 (1975) p.815
5) W.L.Smith, J.H.Bechel and N.Bloembergen; Phys. Rev. B vol.15 (1977) p.4039
6) A.Schmid, P.Kelly and P.Bräunlich; Phys. Rev. B vol.16 (1977) p.4569
7) W.L.Smith, J.H.Bechtel and N.Bloembergen; Phys. Rev. B vol.12 (1975) p.706
8) M.P.Felix and A.T.Ellis; Appl. Phys. Lett. vol.19 (1971) p.484
9) W.Lauterborn; Appl. Phys. Lett. vol.21 (1972) p.27
10) V.S.Teslenko; Sov. J. Quantum Electron. vol.5 (1975) p.676
11) W.Lauterborn and K.J.Ebeling; Appl. Phys. Lett. vol.31 (1977) p.663
12) G.Winterling, W.Heinicke and K.Drnsfeld; Phys. Rev. vol.185 (1969) p.285
13) 八十島，学位論文（大阪大学）p.73
14) R.E.Honig; J. Chem. Phys. vol.16 (1948) p.105
15) W.F.Schmidt; Private communication
16) R.W.Crowe, J.K.Bragg and A.H.Sharbaugh; J. Appl. Phys. vol.25 (1954) p.392
17) K.Yoshino, U.Sowada and W.F.Schmodt; Phys. Rev. A vol.14 (1976) p.438
18) W.F.Schmidt and A.O.Allen; J. Chem. Phys. vol.52 (1970) p.4788
19) S.C.Brown; "Basic Data of Plasma Physics" (Cambridge, Mass.; MIT Press) (1966) p.79

20) I.Adamczewski; "Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids" (London, Taylor & Francis) (1968) p.385

21) I.Adamczewski; ibid. p.23

22) I.Adamczewski; ibid. p.14

23) 東芝シリコーン（株）の資料

24) T.J.Lewis; Proc. IEE partII vol.105 (1957) p.493

第7章　レーザー光による固体の表面破壊

§7・1　緒　　言

レーザー光の出力が大出力化するに及んで，レーザーシステム中のレーザー材料や光学素子の表面破壊が重大な問題となっており，それが更なる高出力化のネックにもなっている。

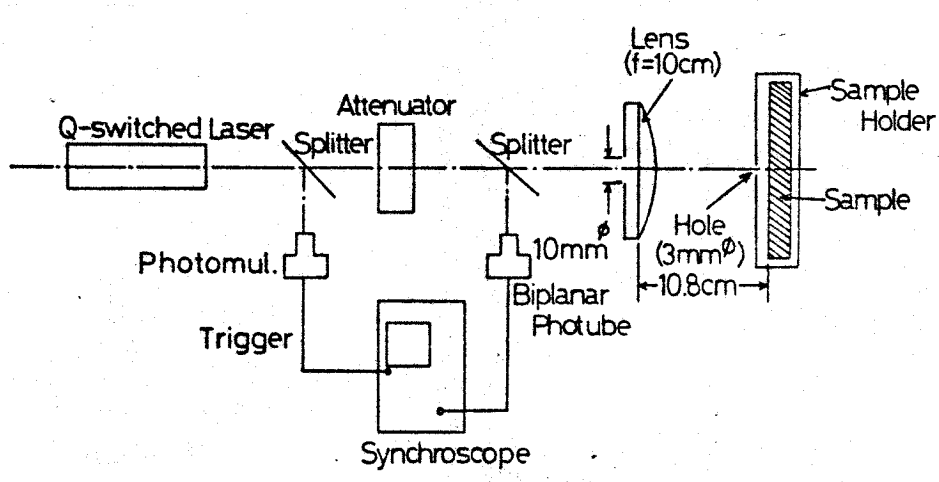
固体の表面破壊の研究は1964年以来活発に行なわれていて[1)〜6)]，その表面破壊も，物質内部の場合と同様に電子雪崩破壊による事が確かめられ，その過程は統計的な振る舞いをする事が指摘されている[2)]。一般に表面破壊は，内部に比べ低いレーザー出力で発生し，しかも照射入口よりも出口表面の方が閾値が低く，又，表面破壊状態も異なっている[7)]。このような観測結果に対し，Fresnel反射の効果を提案している研究もある[3)4)]。更に，N.Bloembergen[6)]は，表面の微小なクラックや小孔，傷，くぼみなどがレーザー光電界強度を強める原因になり，表面破壊閾値を低下させる可能性のある事を指摘している。

又，誘電体や金属の薄膜類はレーザー用ミラーや反射防止膜として重要であるにも拘らず，これらのレーザー光による損傷の研究はまだ少ないようである[6)]。

このような状況を鑑みて，液体とは直接関係しないが，本章では，KCl，誘電体薄膜コートBK－7及び石英のルビーレーザー光による表面破壊の研究について述べる。

§7・2　実験装置及び方法

第7・1図に表面破壊実験装置の概略図を示す。



第7・1図　レーザー光による固体の表面破壊実験装置

使用したレーザーは，Qスイッチルビーレーザー（τ=20 nsec，λ=0.6943 μm）で，そのレーザー光を焦点距離10 cmのレンズで絞り，レンズから10.8 cmの位置に置いた試料表面に集光した。この時の集光断面積は1.02×10^{-3} cm²である。試料は，なるべく埃を避ける為に，レーザー光入射口（径3mm$^{\phi}$）のついたアクリル製のホールダーの中に入れ，マイクロメーターヘッドで上下，左右に動かせた。

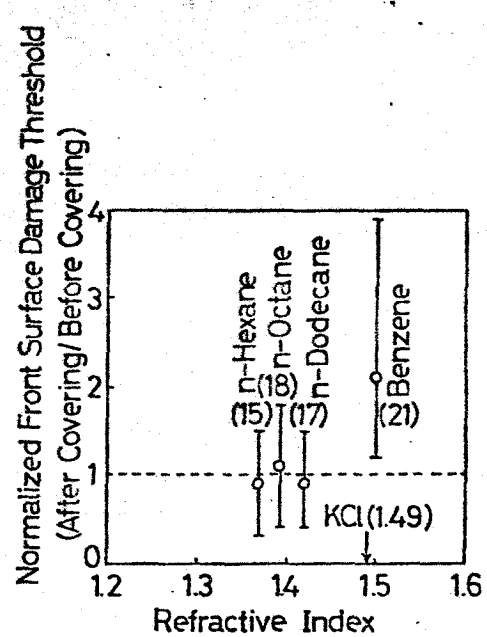
用いた試用は，堀場製作所製KCl単結晶（10mm×10mm×5mm^{t}），昭和光機製ルビーレーザー用誘電体膜（MgF_2，SiO_2，TiO_2）コートBK－7ガラス（60mm$^{\phi}$×8mm^{t}）及び応用光研製表面研磨結晶石英，溶融石英板（10mm×30mm×5mm^{t}）である。

又，表面破壊痕跡は，光学顕微鏡又は，走査電子顕微鏡で観察した。

§ 7・3 実験結果及び検討

<7・3・1> KClの表面破壊に及ぼす炭化水素液体膜の影響

KCl単結晶の表面を炭化水素液体の薄い層で覆うことによって，表面破壊特性がどのように変わるかを調べた。5mmの厚さに劈開されたKCl単結晶に，0.25μmのメッシュのフィルターを通した液体を滴下する。すると滴下した液体は，表面張力によって，KCl表面に一様に広がる。これにルビーレーザー光を照射して，表面破壊電界を測定した。その結果を第7・2図に示す。これは，液体膜を作ったKClの前表面破壊電界を，液体膜を作る前の表面破壊電界値（～0.4MV/cm）でノーマライズしたもので，使用した液体の屈折率の関数として示されている。

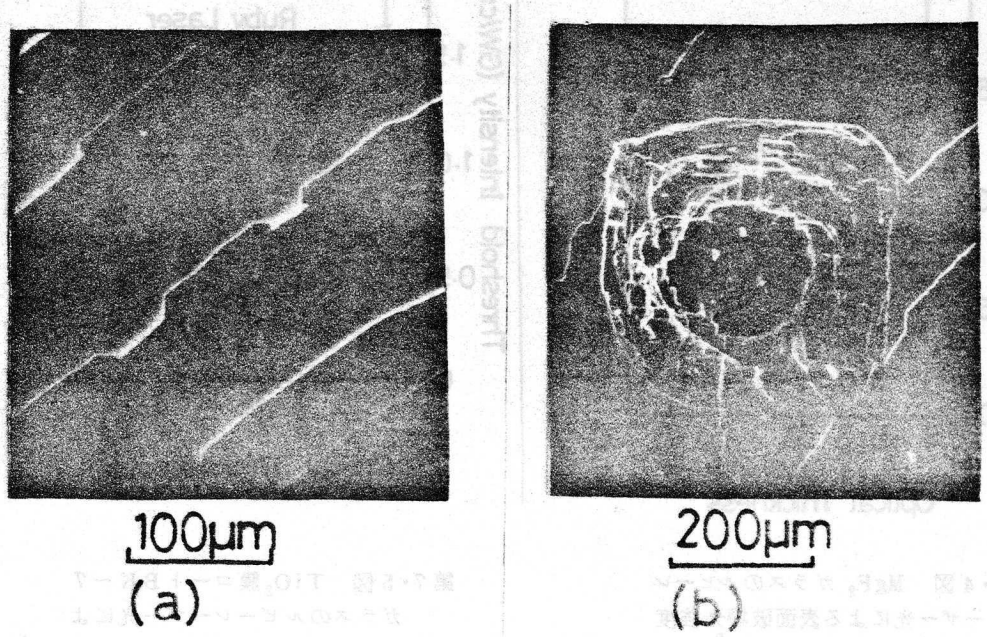


第7・2図　液体膜を作ったKClのルビーレーザー光による表面破壊電界の使用液体の屈折率依存性（液体膜を作る前のKClの表面破壊電界～0.4MV/cmでノーマライズされている）
（　）内の数字は，実験数を示す。

ところで，第6章に述べたように，液体のレーザー光による破壊電界は，固体よりも非常に高く，本実験に用いた液体の破壊電界は，KClの表面破壊電界よりも高い。それで，液体膜の破壊は起こらず，液体を滴下した場合でもKCl表面自体が破壊していると考えられる。

第7・2図から明らかにわかるように，KClの屈折率1.49と殆ど同じ屈折率を持ったbenzene（屈折率1.50）で表面を覆った時に，表面破壊電界は顕著に高くなる。しかし，屈折率の大きく異なる液体膜で表面を覆っても，表面破壊電界には殆ど影響がない。これは，KCl表面の亀裂，くぼみ，小孔などが屈折率の殆ど同じ液体で充たされる事によって，そこでのレーザー光電界強度の集中が弱められるためであろうと考えられる。これは，N.Bloembergen [5] の推測を支持するものである。又，この場合，液体膜は非常に薄いので，レーザー光のセルフ・フォーカス効果は起こっていないと考えられる。

第7・3図(a)(b)に，KClの表面状態と前表面破壊の痕跡との電子顕微鏡写真を示す。痕跡は，



第7・3図　KCl単結晶の表面状態(a)と，前表面破壊の痕跡(b)の電子顕微鏡写真

液体膜があってもなくても殆ど同じであった。

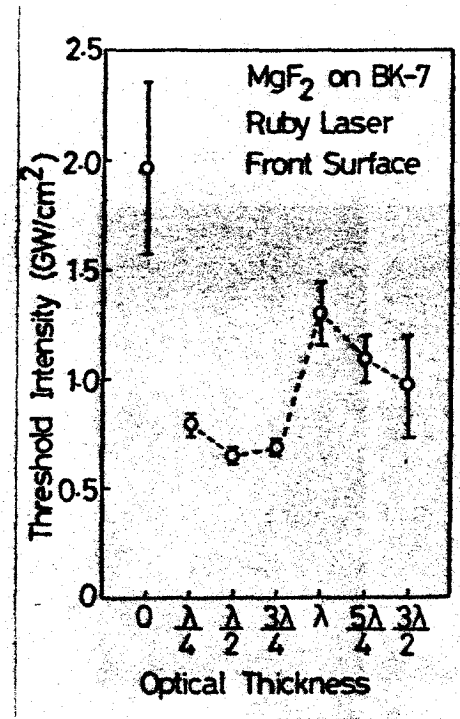
この様に，大出力レーザーシステム中の光学素子は，表面破壊耐力を向上させる為に表面のクラックやくぼみ，小孔などを極力抑えねばならない。又，繰り返し速度の大きなレーザーパルス

の場合，光学素子の温度上昇が問題になると考えられるが，それらの光学素子の表面を薄い液体膜で覆う事によって温度上昇を抑制するという事が考えられる。

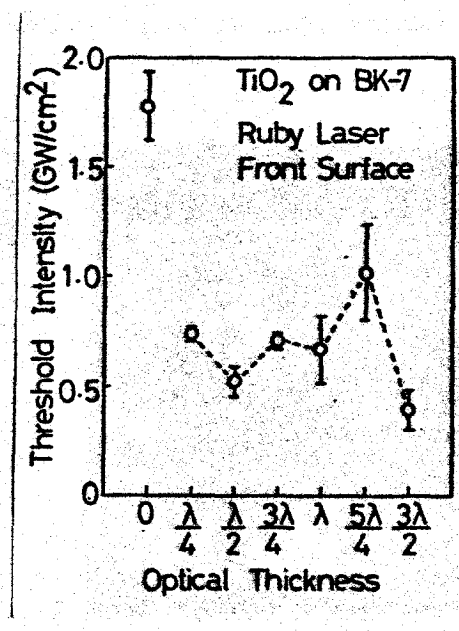
<7・3・2> 誘電体膜コートBK－7ガラスの表面破壊

ルビーレーザー用誘電体膜コートBK－7ガラスの表面破壊現象について，破壊強度の誘電体膜厚依存性について調べた。

第7・4図に，MgF_2 膜コートBK－7ガラスのルビーレーザー光による表面破壊光強度の膜厚依存性を示す。又，第7・5図に，TiO_2 膜コートガラスの場合を示す。



第7・4図　MgF_2 ガラスのルビーレーザー光による表面破壊光強度の膜厚依存性（λ=6943Å）

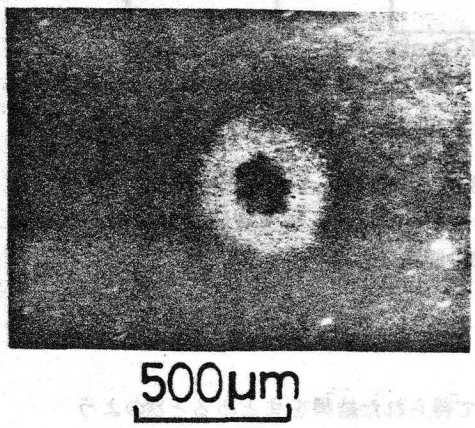


第7・5図　TiO_2 膜コートBK－7ガラスのルビーレーザー光による表面破壊光強度の膜厚依存性

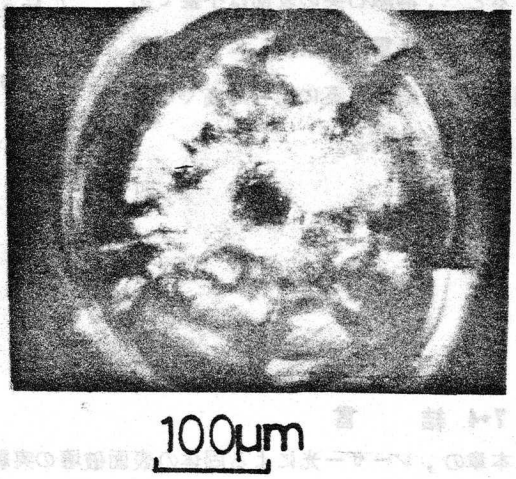
MgF_2 の場合，λの周期性が，又，TiO_2 膜の場合はλ/2の周期性があるようであるが，はっきりした事はいえない。B.E.Newman et al[6] は，TiO_2，MgF_2；SiO_2，ZrO_2 の薄膜を用い

て30pico secのパルス幅のガラスレーザー光による表面破壊の膜厚依存性を測定し，誘電体膜内の定在波電界から，それらの結果を説明しようとした。TiO_2の場合の$\lambda/2$の周期性は，それによって，ある程度説明されているが，全ての場合が説明されているとは限らない。それ故，膜の屈折率や定在波，それに表面状態などを総合的に考慮すべきであり，今後に残された課題であるように思われる。

第7・6図に，$\lambda/4$ MgF_2膜コートガラスの前表面破壊の痕跡の光学顕微鏡写真を示す。中央部に径400 μm程度の白っぽく変色した部分があり，その外側に半径500 μm程度の円状の痕跡が見られる。中央部の白い部分は，ほぼビーム径に相当するので，その部分は，MgF_2から電子が放出され，金属プラズマを生じた部分であろうと考えられる。又，その外側の部分は，発生したプラズマの熱でコート膜がはがれたか，あるいは，変質した部分であろうと考えられる。第7・7図には，後表面のレーザー光破壊の痕跡の光学顕微鏡写真を示す。これは，顕著なセルフ・フォーカスによる破壊を示していると思われる。径が30～40 μmの穴があいており，そこから放射状にクラックが走っている。



第7・6図　$\lambda/4$ MgF_2コートガラスの前表面破壊の痕跡の光学顕微鏡写真

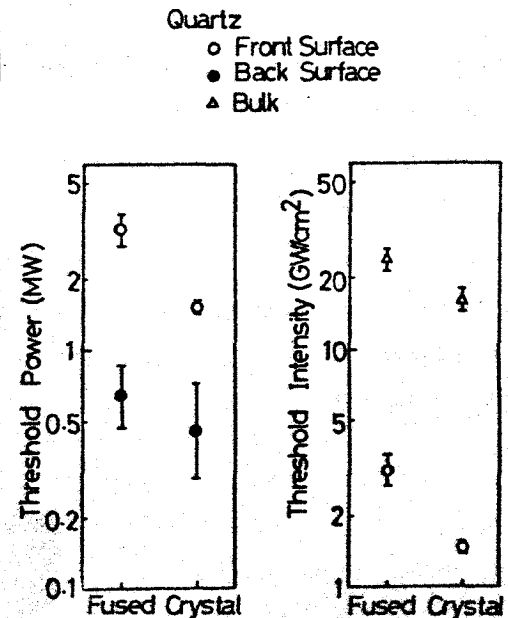


第7・7図　BK－7ガラスの後表面破壊の痕跡の光学顕微鏡写真

<7・3・3> 石英板の表面破壊

石英も光学素子として使用されているが，結晶石英と溶融石英を用いて，格子不整が表面破壊

にどのような影響を及ぼすかを調べた。その結果を第7・8図に示す。このように，溶融石英のルビーレーザー光による表面破壊強度，内部破壊強度は，結晶石英の場合よりもかなり高い。D.W.Fradin et al[8] によると，格子不整の多い固体内部のレーザー光破壊電界は，結晶のものに比べて高くなり，それは，電子雪崩が成長しにくい事によると説明されている。本実験に於ても，アモルファス状態の溶融石英の内部破壊強度は，結晶石英の場合に比べてかなり高く，D.W.Fradin et al[8] と同様に考えられる。又，固体の表面破壊の場合も，固体内部と同様に電子雪崩破壊機構によって破壊すると仮定すると[2]，溶融石英の表面は不整であるので，電子雪崩が成長しにくく，破壊強度が，結晶石英に比べて高くなるものと考えられる。



第7・8図　溶融石英と結晶石英のルビーレーザー光による表面破壊強度と内部破壊強度の違い

§7・4 結　　言

本章の，レーザー光による固体の表面破壊の実験に関して得られた結果をまとめると次のようになる。

1) KCl単結晶の表面を液体膜で覆うと，その液体の屈折率がKClの屈折率と殆ど同じであれば，レーザー光による表面破壊強度は高くなる。それは，KCl表面のクラック，くぼみ，小孔が，KClと同じ程度の屈折率の液体で充たされる事によって，光電界の集中が弱められるためである。

2) MgF_2膜，TiO_2膜コートBK－7のレーザー光による表面破壊強度は，膜厚によってある程度の周期性が見られた。

3) 溶融石英のルビーレーザー光による表面破壊強度，内部破壊強度は，結晶石英の場合に比べて高く，それは，格子不整によって電子雪崩が抑制されるためであると考えられる。

第七章　参考文献

1) C.R.Giuliano; Appl. Phys. Lett. vol.5 (1964) p.137
2) M.Bass and D.W.Fradin; IEEE J. Quantum Electron. vol.QE-9 (1973) p.890
3) M.D.Crips; ibid. vol.QE-10 (1974) p.57
4) N.L.Boling, M.D.Crips and G.Dube; Appl. Opt. vol.12 (1973) p.650
5) N.Bloembergen; ibid. p.661
6) B.E.Newman, D.H.Gill and G.Faulkner; "Laser-Induced Damage in Optical Materials: 1975" (1975) p.254
7) C.R.Giuliano; IEEE J. Quantum Electron. vol.QE-8 (1972) p.749
8) D.W.Fradin and M.Bass; Appl. Phys. Lett. vol.23 (1973) p.604

第8章　結　　論

極低温液体(He ，窒素)の極短パルス絶縁破壊及びレーザー光による液体の絶縁破壊に関する研究を中心に，第3章から第7章迄の結論を総括的にまとめて要約すると次のようになる。

1) 液体Heの絶縁破壊電圧特性は，He I でもHe II でも大きな変化は見られなかった。

2) 液体Heの絶縁破壊電圧の極性効果は，従来の液体には見られない異常な極性効果で，正針の破壊電圧＞平等電界の破壊電圧＞負針の破壊電圧となる。この事から，液体Heの破壊には陰極からの電子の放出が効いており，正針条件に於いても，針先端の電界集中にも拘らず，平板陰極からの電子放出が効いていると考えられる。

3) 液体Heの破壊遅れのLaueプロットから求めた形成時間遅れT_fと統計時間遅れT_Sの電界依存性，電極間隔依存性より，単一電子雪崩破壊機構を仮定した。これによって，T_fをキャリアの電極間走行時間と考え，ドリフト速度v_f，移動度μを評価すると，v_f，μは，印加電界の増加と共に増加する。又，このμは，低電界での走行時間法から求めたものよりも大きい。それ故，高電界では，電子はある程度自由な状態で電極間を走行し，電子バブルのような状態では走行していないと考えられる。

4) 超高純度液体窒素の破壊電圧の極性効果は，電圧パルス幅によって変化し，パルス幅が～200 n sec 以下の場合は，正針破壊電圧が負針の場合よりも低く，逆に，～200 n sec 以上の場合は，電極間隔が短かければ，負針の破壊電圧が低く，電極間隔が長ければ，正針の破壊電圧の方が低くなる。このような結果から，電圧パルス幅が，～200 nsec 以下の場合には正ストリーマー進展が，又，電圧パルス幅が～200 nsec 以上，短ギャップ長の場合には，気泡の発生進展が，電圧パルス幅が～200 n sec 以上，長ギャップ長の場合には，正ストリーマーの進展が，絶縁破壊機構として考えられる。

5) フッ化炭素液体の破壊強度は，同様の分子構造を持った炭化水素液体と殆ど同じであったが，難燃性，化学的安定性，無害，等の為に，ある種の電気機器の絶縁材料，冷却材料として有用であると考えられる。

6) レーザー光による液体の破壊電界の分子量依存性，温度依存性は，電圧パルスによる破壊電界の場合とは完全に逆で，分子量が小さくなれば，又，温度が高くなれば，破壊電界は高くなる。この結果より，レーザー光による液体の絶縁破壊機構として，光周波数領域に拡張した高周波破壊機構が考えられる。

7) ベンゼン環を持った芳香族炭化水素液体の破壊電界は非常に低く，π電子が初期電子として供給され易い為と考えられる。

8) KCl 単結晶の表面を，液体膜で覆うと，その液体の屈折率が KClと殆ど同じであれば，レ

ーザー光による表面破壊強度は高くなる。それは，KCl 表面のクラック，くぼみ，小孔が，KCl と同じ程度の屈折率の液体で充たされる事によって光電界の集中が弱められるためである。

9）超電導ケーブル等の超電導機器の絶縁設計は，従来の電気機器の場合の正ストリーマー進展の抑制とは違って，陰極からの電子放出又は負ストリーマーの進展を抑制する事が基本である。

謝　　辞

本論文を結ぶに当たり，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します。

又，筆者が大阪大学工学部並びに大学院工学研究科在籍中，有益なる御指導を賜った大阪大学木下仁志教授，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，横山昌弘教授に心から深く感謝の意を表します。

実験の遂行，論文の作成，研究生活等に対し，御懇切な御指導，御教示を戴いた大阪大学吉野勝美助教授に厚く御礼申し上げます。

又，実験の遂行に際し，種々御懇切な御指導，御助言を戴いた，大阪大学白藤純嗣助教授，同じく金藤敬一助手，長崎総合科学大学奥村典男講師，近畿大学林光沢講師，姫路工業大学中山博史講師，四国工業試験所永田重幸氏，三菱電機中央研究所八十島義行氏に深く感謝の意を表します。

更に，種々の実験装置の設計，製作に御協力戴いた，三菱電機中央研究所仲西幸一郎氏，東理社川島義民氏に厚く御礼申し上げます。

又，実験の遂行に当たり，針を御提供戴いた日東電工技術研究所森内孝彦氏及びフッ化炭素液体の試料を提供戴いた大阪大学柳田祥三助手に深く感謝の意を表します。

低温関係の実験の遂行に際し，種々御指導，御助言，御協力を戴いた大阪大学低温センター吹田分室山本純也助手，辻豊技官，脇坂義美技官，牧山博美技官に深く感謝の意を表します。

更に，直接実験，解析等に御協力戴いた大学院生高橋龍吉君，貝崎勲君，白石正純君に厚く御礼申し上げます。又，実験の過程に於いて種々有益な御討論，御助言を戴いた犬石研究室の諸氏に厚く御礼申し上げます。特に，良き先輩である武蔵野通研大森裕氏，四国電力井門喜信氏，並びに，三菱電機西谷恒夫氏に深く感謝の意を表します。

最後に，常に温かい思いやりと寛大さで筆者の精神的な支えである両親（武夫，ますゑ）と，陰ながら，暗に本論文の作成を促し，論文完成への原動力であった妻百合子に深く感謝の意を表します。

研　究　業　績

1) 学会・誌発表論文

1. Dependence of Laser Induced Breakdown of Silicone Oil on Molecular Weight.
   Japan. J. Appl. Phys. vol.15 (1976) p.1409
2. Laser-Induced Breakdown in Organic Liquids.
   J. Phys. D: Appl. Phys. vol.10 (1977) p.1975
3. Influence of Liquid Hydrocarbon Layer on Laser-Induced Surface Damage.
   J. Phys. D: Appl. Phys. vol.11 (1978) p.L-127
4. Laser-Induced Breakdown in Dielectric Liquids
   J. Electrostatics vol.7 (1979) p.93
5. Electrical Breakdown in Cryogenic Liquids.
   J. Electrostatics vol.7 (1979) p.103
6. Anomalous Polarity Effect of Dielectric Breakdown in Liquid Helium.
   J. Phys. D: Appl. Phys. vol.12 (1979) p.1555
7. 液体ヘリウムのインパルス破壊及び破壊遅れ特性
   電気学会論文誌 vol.100-A (1980) no.1
8. Reversal of Polarity Effect of Dielectric Breakdown in Liquid Nitrogen with Pulse Width.
   Cryogenics vol.20 (1980) (in press)

2) その他の発表論文

1. Effects of γ-Ray Irradiation on Optical Breakdown of KCl Single Crystal
   Japan. J. Appl. Phys. vol.15 (1976) p.2259
2. Laser-Induced Breakdown in Organic Liquid
   Tech. Rept. Osaka Univ. vol.26 (1976) p.461

3. Electrical Properties of Liquid Perfluoro Carbon
—— Breakdown Characteristics.
Tech. Rept. Osaka Univ. vol.29 (1979) p.105

4. High-Field Carrier Transport in Dielectric Liquids at Pre-breakdown and Breakdown Regions.
"Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications" Edited by Y.Wada, M.M.Perlman and H.Kokado (Kodansha-Elsevier) (1979) p.218

3) 国 際 学 会

1. Electrical Breakdown in Cryogenic Liquids.
6th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids. (July, 1978) (p.41 in the Proceedings)

2. Laser-Induced Breakdown in Dielectric Liquids.
6th Intern. Conf. on Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids.(July, 1978) (p.247 in the Proceedings)

3. High-Field Carrier Transport in Dielectric Liquids at Pre-breakdown and Breakdown Regions.
Intern. Workshop on Electrical Charges in Dielectrics (October, 1978) (p.178 in the Proceedings)

4. Dielectric Breakdown in Liquid Helium.
Intern. Symposium on Superconductive Energy Storage. (October, 1979)

5. Polarity Effect of Electrical Breakdown in Cryogenic Liquids
1979 Conf. on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (October, 1979)

4) シンポジウム

1. レーザー光による液体及びポリマーの絶縁破壊

第9回電気絶縁材料シンポジウム（1976年9月）（予稿集p141）

2. 液体ヘリウムの直流インパルス破壊

第10回電気絶縁材料シンポジウム（1977年9月）（予稿集p211）

3. 低温液体の電気伝導と絶縁破壊

第11回電気絶縁材料シンポジウム（1978年9月）（予稿集p45）

4. 低温液体の電気伝導と絶縁破壊（Ⅲ）

第12回電気絶縁材料シンポジウム（1979年9月）（予稿集p153）

5) 学会発表

1. レーザ光による破壊遅れとγ線着色効果

電気学会全国大会　昭和50年 4月

2. ガラスレーザによるKClの光電導

電気関係学会関西支部連合大会　昭和50年11月

3. レーザ光による液体の絶縁破壊 —— 分子構造と破壊強度 ——

秋季応用物理学会　昭和51年10月

4. レーザ光によるシリコン油の絶縁破壊 —— 破壊強度の分子量及び温度依存性 ——

電気関係学会関西支部連合大会　昭和51年11月

5. 炭化水素液体の電気伝導と絶縁破壊 —— レーザ光による絶縁破壊 ——

電気関係学会関西支部連合大会　昭和51年11月

6. 炭化水素液体の電気伝導と絶縁破壊 —— レーザ光破壊 ——

春季応用物理学会　昭和52年 3 月

7. 炭化水素液体の電気伝導と絶縁破壊(Ⅱ)ールビーレーザ光による絶縁破壊

電気学会全国大会　昭和52年 7 月

8. 希ガス液体の電気伝導と絶縁破壊 —— 液体Heの絶縁破壊 ——

電気学会全国大会　昭和52年 7 月

9. 液体ヘリウムの直流インパルス絶縁破壊

秋季応用物理学会　昭和52年10月

10. 炭化水素液体の電気伝導と絶縁破壊(Ⅱ)ー側鎖付炭化水素液体ー

秋季応用物理学会　昭和52年10月

11. 希ガス液体の電気伝導と絶縁破壊 —— 液体ヘリウムの絶縁破壊(Ⅱ) ——

電気関係学会関西支部連合大会　昭和52年11月

12. 炭化水素液体の電気伝導と絶縁破壊 —— 側鎖付炭化水素液体 ——

電気関係学会関西支部連合大会　昭和52年11月

13. 液体ヘリウムの電気伝導と絶縁破壊

日本物理学会年会　昭和53年3月

14. 液体ヘリウムの絶縁破壊（Ⅲ）ー不平等電界

電気学会全国大会　昭和53年4月

15. 液体ヘリウムの電気伝導と絶縁破壊(Ⅲ)

日本物理学会秋の分科会　昭和53年10月

16. レーザ光による液体の破壊と固体の表面破壊

電気関係学会関西支部連合大会　昭和53年10月

17. 液体ヘリウムの電気伝導と絶縁破壊（Ⅳ）ー不平等電界に於ける破壊遅れ等についてー

電気関係学会関西支部連合大会　昭和53年10月

18. 液体窒素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53年10月

19. 液体ヘリウムの電気伝導と絶縁破壊（Ⅲ）

日本物理学会年会　昭和54年3月

20. レーザ光による液体の破壊と固体の表面破壊(Ⅱ)

電気学会全国大会　昭和54年4月

21. フッ化炭素液体の絶縁破壊

電気学会全国大会　昭和54年4月

22. 液体ヘリウムの電気伝導と絶縁破壊(Ⅴ)ー不平等電界での破壊電圧の極性効果等についてー

電気学会全国大会　昭和54年4月

23. 液体窒素の電気伝導と絶縁破壊(Ⅱ)

電気学会全国大会　昭和54年4月

24. 低温液体の電気伝導と絶縁破壊（Ⅳ）

日本物理学会秋の分科会　昭和54年10月

25. 液体ヘリウムの電気伝導と絶縁破壊（Ⅵ）

電気関係学会関西支部連合大会　昭和54年11月

26. 液体窒素の電気伝導と絶縁破壊（Ⅲ） —— 超高純度液体窒素 ——

電気関係学会関西支部連合大会　昭和54年11月