

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	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

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

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	結 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	結 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	結 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

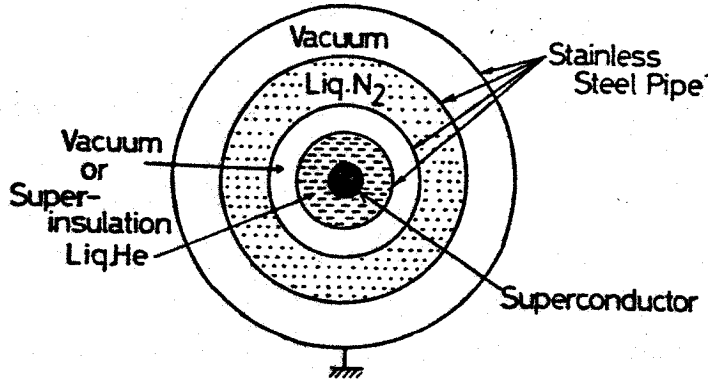
誘電液体の電気伝導及び絶縁破壊に関する研究は、今世紀に入ってから理論的にも実用的にも数多くの研究者によって成されてきているにも拘らず、統一的な理論は未だ確立されていず、気体や固体に比べて遅れている^{1)~4)}。その原因は、1つには、液体の構造が、気体のように完全にランダムではなく、又、固体のように規則性もないという事である。もう1つは、液体が種々の不純物を取り込み易く、絶縁破壊が不純物、微粒子、溶解ガス、破壊時の分解物、電極等の2次的因子の影響を非常に受け易いという事である。そこで、このような事態を克服し、液体誘電体の電気伝導、絶縁破壊(特に後者)の基礎過程を調べるためには、次のような手段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

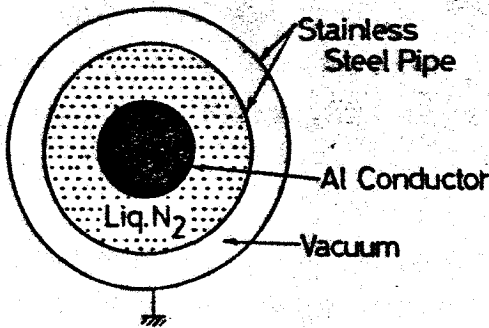
(I) に関しては、古くから实用絶縁液体のモデル物質として *n*-hexane などの分子構造の比較的簡単な有機液体が用いられていた。しかし、それらは、破壊時に炭素などの分解物を生成するので、理論的解明には不十分な所があると考えられる。そこで、近年、単原子分子構造の液体 He や液体 Ar、あるいは、2原子分子構造を持った液体窒素や液体酸素などの極低温ガス液体を用いると破壊時の分解物は無視できるので、これらの液体を用いて電気伝導や絶縁破壊の機構を解明しようという試みが活発になって来ている^{5)~10)}。特に、この中でも液体 He と液体窒素は重要な位置を占めている。

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 ($2.26\text{atm}, 5.2\text{K}$) 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¹⁾

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



第1・2図，極低温抵抗直流ケーブルの概念図¹²⁾

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。

次に，上述の(II)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(Se OCl_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就い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, Conductivity 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. Nikuradse¹⁾ によって示された。

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。

$$j = ne\mu E = \sigma E \quad (2.1)$$

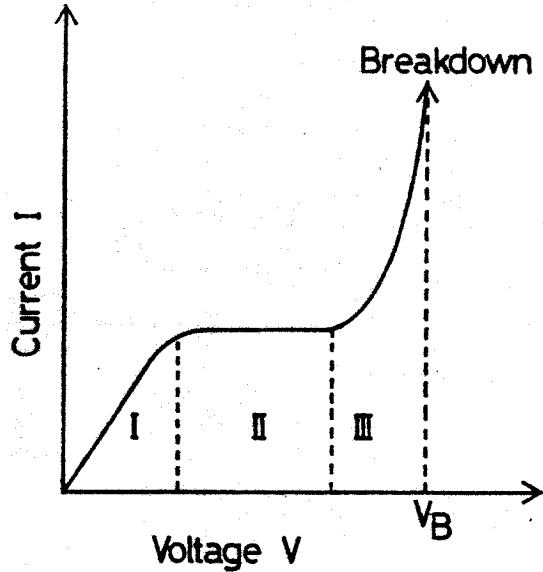
ここで、 $\sigma = ne\mu$ は導電率である。この σ が、電界によらない時、(2.1) 式は Ohm 則となる。この式から理解されるように、液体誘電体に於ける電気伝導は、キャリアの数と移動度の積 $n \cdot \mu$ で決定されるので、理論的に理解するにはこの2つを分けて考える必要がある。

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



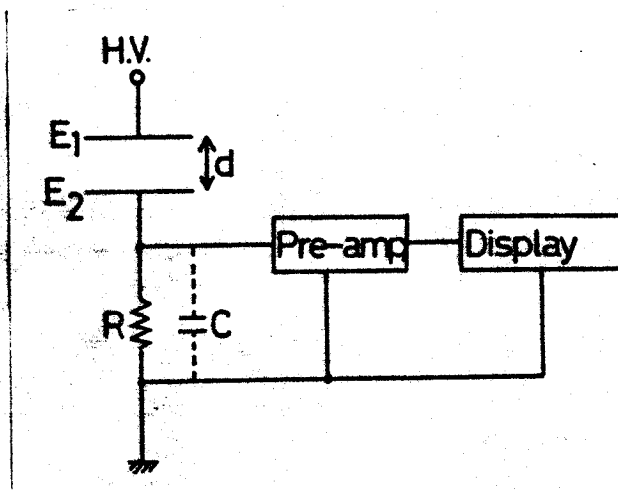
第 2.1 図、液体誘電体の V-I 特性の模式図

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。

$$v_d = \mu E \quad (2.2)$$

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、 $t = 0$ 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

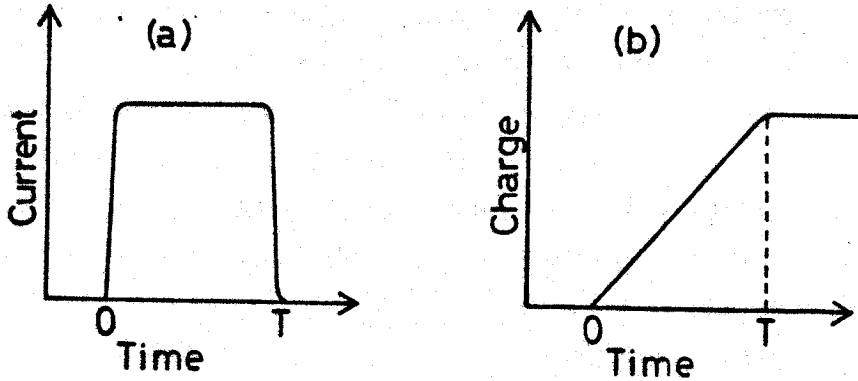
$$T = \frac{d}{v_d} = \frac{d}{\mu E} \quad (2.3)$$

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 $t = 0$ で生じた時の外部電流 i は

$$t \leq T \text{ の時} \quad i = \frac{nev_d}{d} \quad (2.4)$$

$$t > T \text{ の時} \quad i = 0 \quad (2 \cdot 4)$$

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_1 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⁾。

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

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。

$$F = 6\pi\eta a v \quad (2 \cdot 6)$$

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

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

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

又は

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

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 $\mu\eta^a = \text{const.}$ 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。

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp(-\phi/kT) \quad (2.9)$$

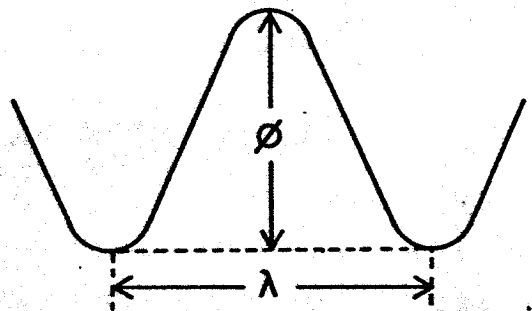
ここで μ_0 は定数で、 ϕ は活性化エネルギーである。P. Chong et al ²⁾ は、 n -ヘキサンの負イオンに対して $\mu_0 = 0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$, $\phi = 0.16 \text{ eV}$ の値を得ている。

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

$$k_j = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.10)$$

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ジャンプ周波数 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

$$\begin{aligned} f &= \nu \cdot \exp\left(-\frac{\phi - \frac{1}{2} e E \lambda}{kT}\right) - \nu \cdot \exp\left(-\frac{\phi + \frac{1}{2} e E \lambda}{kT}\right) \\ &= \nu \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \left\{ \exp\left(\frac{e E \lambda}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{e E \lambda}{2kT}\right) \right\} \\ &= \nu \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \cdot 2 \sinh\left(\frac{\sigma e E}{2kT}\right) \end{aligned} \quad (2.11)$$

イオンのドリフト速度 v_d は

$$v_d = \mu E = \lambda f \quad (2.12)$$

で与えられるので、ドリフト移動度 μ は、(2.11) 式より

$$\mu = \frac{\lambda f}{E} = \frac{\lambda}{E} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \cdot 2 \sinh\left(\frac{\lambda e E}{2kT}\right) \quad (2.13)$$

を得る。低電界では、 $\sinh x \approx x$ ($x \rightarrow 0$) であるので

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

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 ($10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)		μ_-/μ_+
	negative (μ_-)	positive (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_+ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)	μ_- ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$)
⁴ He	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 al⁴⁾は、炭化水素系液体であるテトラメチルシラン ((CH₃)₄ · Si) 中で、高度な精製技術を用いる事によって、93 cm²/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 al¹⁷⁾はエタン (C₂H₆) 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 al¹⁷⁾は、B.G.Bagley¹⁸⁾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。このため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。

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

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

$$\mu(0) \cong \frac{\lambda^2 e}{kT} \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2 \cdot 16)$$

(2・15)、(2・16) を結びつけることによって

$$\frac{\mu(E)}{\mu(0)} = \frac{2kT}{\lambda eE} \cdot \sinh\left(\frac{\lambda eE}{2kT}\right) \quad (2 \cdot 17)$$

となる。

一方、既に述べたように、Ar, Xe, 又、メタン、テトラメチルラン等は大きな電子移動度 ($> 10 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{sec}$) 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単位で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 al¹⁹⁾は、移動度 μ が、構造因子 $S(0)$ と次式で関係付けられる事を示している。

$$\mu = \frac{2}{3} \left(\frac{2}{\pi m k T} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{e}{n \cdot 4\pi a^2 S(0)} \quad (2 \cdot 18)$$

但し、 n : 原子又は分子の密度、 $S(0) = nkT \cdot K_T$ (K_T : isothermal compressibility),
 a : エネルギーに依存しない電子-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。

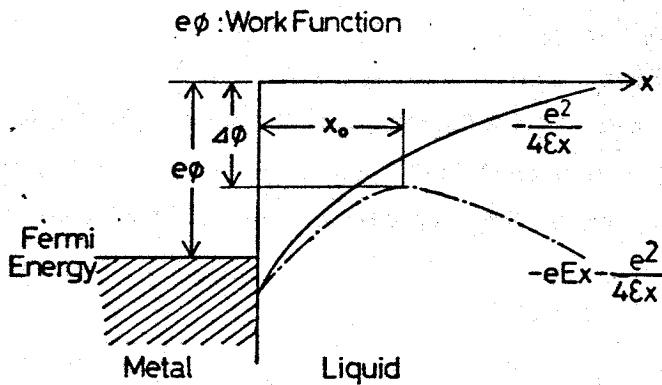
しかしながら、これらのキャリア生成過程は独立して存在するものではなくて相互に作用を及ぼし合って破壊前駆電流を決定すると考えられるが、ここでは一応個々に取り挙げて述べて行く。

(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 al²²⁾, W. R. Lepage et al²⁸⁾, 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、

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

で表わされ、 $dV(x)/dx = 0$ より

$$x_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{e}{\epsilon E} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2 \cdot 20)$$

の所で、 $V(x)$ は最大となり、ポテンシャルの高さが

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

従って、熱電子放出に関するRichardsonの式は

$$\begin{aligned} j &= AT^2 \exp\left(\frac{-e\phi + \Delta\phi}{kT}\right) \\ &= AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \cdot \exp\left\{\frac{(e^3 E/\epsilon)^{\frac{1}{2}}}{kT}\right\} \end{aligned} \quad (2 \cdot 22)$$

となり

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

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/cm²・deg²)に比べて 10^{-8} も小さく、 $e\phi$ 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。

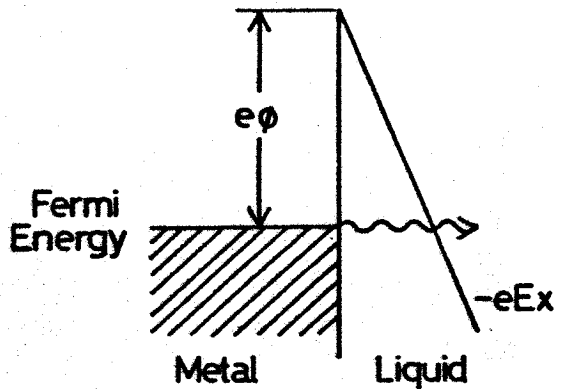
(a-2) 冷陰極電子放出

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.Dronte²⁵⁾, W.B.Green²⁶⁾,及びD.W.Goodwin et al²⁷⁾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

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

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、表面のどこは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.Nikuradse¹⁾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-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。

$$j = j_0 \exp(\alpha d E) \quad (2 \cdot 25)$$

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.Onsager²⁸⁾やH.J.Plumley²⁹⁾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。

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

$$\int_0^l E dx = E_m l$$

(2.26)

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

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

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 ($A = 0$)

$$j = eNK(E) l \quad (2.27)$$

(ii) μ が小さく, $K(E)$ 及び l が大きい場合。

$$j = 2\mu eE \{ NK(E) / A \}^{1/2} \quad (2.27)$$

(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,

$$K(E) = C \cdot \exp(-W(E)/kT) \quad (2.29)$$

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

$$W(E) = - \frac{e^2}{4\epsilon x} - eEx \quad (2.30)$$

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

$$W_F(E) = W(E) - j\phi = W(E) - 2e^{3/2} (E/\epsilon)^{1/2} \quad (2.31)$$

で与えられる。故に, 電界が印加された時の解離定数は

$$K(E) = K_0 \cdot \exp\left(\frac{2e^{3/2}(E/\epsilon)^{1/2}}{kT}\right) \quad (2.32)$$

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。

$$K(E) = K(0) \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \cdot \left(\frac{77.2E}{\epsilon T^2}\right)^{-3/4} \cdot \exp\left(\frac{77.2E}{\epsilon T^2}\right)^{1/2} \quad (2.33)$$

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。

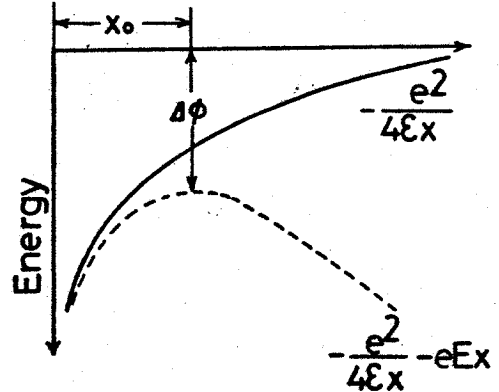
$$I = A \cdot E^{5/8} \cdot \exp E^{1/2} \quad (2.34)$$

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 ($< 0.1 \text{ MV/cm}$) 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. Macfadyen³⁰⁾ が提唱したポジティブ・フィードバック (positive feedback) を通じてますます導電電流が増大する。



第2・7図 解離エネルギーの高電界での低下

§ 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 Hippel⁸¹⁾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

$$eE_B\lambda = C \cdot h\nu \quad (2.35)$$

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

$$E_B = C \cdot \frac{h\nu}{e\lambda} \quad (2.36)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{ch\nu}{eE\lambda}\right) = \frac{1}{\lambda} \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{E}\right) \quad (2.37)$$

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

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

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

となり、液体の破壊強度は、電極間隔 d の対数と双曲線の関数をもつ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。

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

(2・39)を(2・36)に代入す

ると破壊電界 E_B として

$$E_B = C \cdot \frac{h\nu_i}{e} \cdot N \sum_i n_i Q_i \quad (2 \cdot 40)$$

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 ($2r = 5.2 \text{ \AA}$)、C-C結合の直鎖軸方向の長さが h_0 ($h_0 = 1.54 \sin 55^\circ = 1.26 \text{ \AA}$) 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

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

Group	Stretching wave number (cm^{-1})	$h\nu$ (eV)
$\text{CH}_1, \text{CH}_2, \text{CH}_3$	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

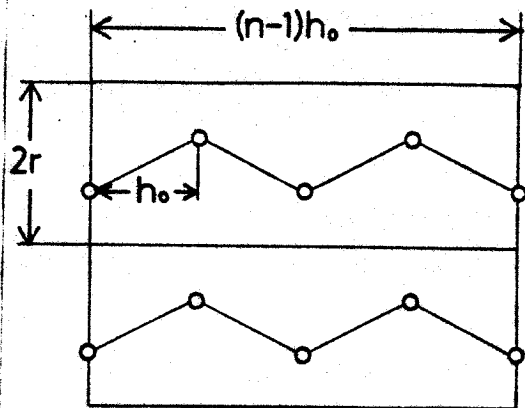
第2・5表 炭化水素分子の基の分子振動数

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。

$$S = Q_p = 2rh_0(n-1) \cdot \frac{\rho}{M} \cdot N \quad (2.42)$$

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

$$E_B = C \cdot \frac{h\nu_i}{e} \cdot 2rh_0(n-1) \cdot \frac{\rho}{M} N = A(n-1) \cdot \frac{\rho}{M} \quad (2.43)$$

但し、 $A = C \cdot h\nu_i \cdot 2rh_0 N / e$ 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. Adamczewski⁸⁸⁾ は、A. H. Sharbaugh et al⁸⁵⁾ 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 al²⁷⁾、D.W. Swan⁸⁶⁾ 等によって提唱された理論で、多重電離破壊に相当する。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。

$$j_c = AE_c^2 \cdot \exp\left(-\frac{B}{E_c}\right) \quad (2.44)$$

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 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

$$E_c = E_0 + \frac{2\pi j_c l}{\epsilon \mu_+ E_0} \cdot \exp(\alpha l) \quad (2 \cdot 45)$$

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_0 の関係を色々の平均電界 E_0 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_0 が図の E_{0m} 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_{0m} 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。

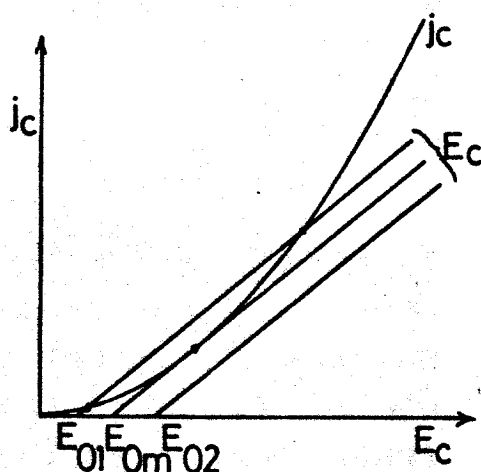
<2.3.3> 気泡(バブル)破壊理論

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 al³⁷⁾は、パルス幅 $4.5\mu\text{sec}$ の矩形波電圧を用いて、示した。そこで、K.C.Kao³⁸⁾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 al³⁹⁾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

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



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

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

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

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、気泡発生条件は、(2・46)、(2・47) 式より

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

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. Kok⁴⁰⁾ 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

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

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

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

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果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、電子雪崩の発生のために、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、 μ sec 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; 誘電体现象論(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.Donnely; 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 結 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、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（2.172 K）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甚だ多い。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。

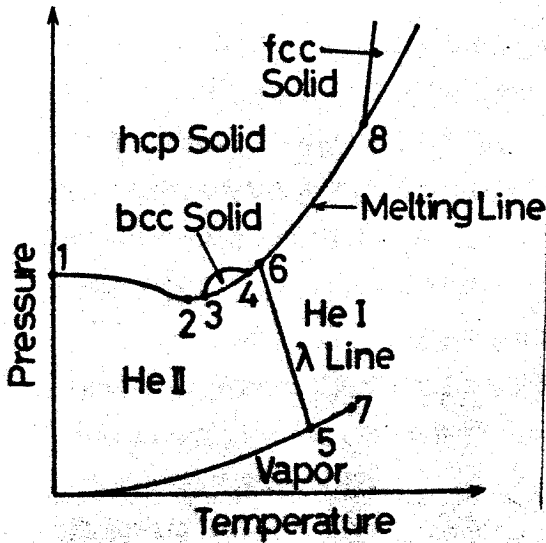
本章に於ては、以上のような観点、つまり超電導応用機器の絶縁材料としての観点と、物性論的な観点に立脚して、4.2 K以下での液体Heのパルス破壊電圧特性、破壊時間遅れ特性についての研究成果を述べ、破壊電界近傍での高電界電気伝導、絶縁破壊機構について検討する。

§ 3.2 液体ヘリウムの基本的性質

<3.2.1> 液体Heの物性

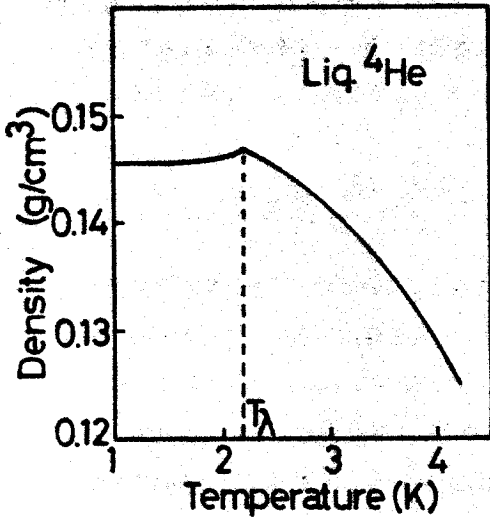
Heは、よく知られているように、非常に特異な物質である。Heは常圧下では絶対零度に於ても液体状態であり、自然に安定に存在する⁴Heと原子炉中で人工的に作られる安定な同位元素³Heがある。（但し、本論文に於ける液体Heは⁴Heを指し、以下は⁴Heのみについて述べて行く）

⁴He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。

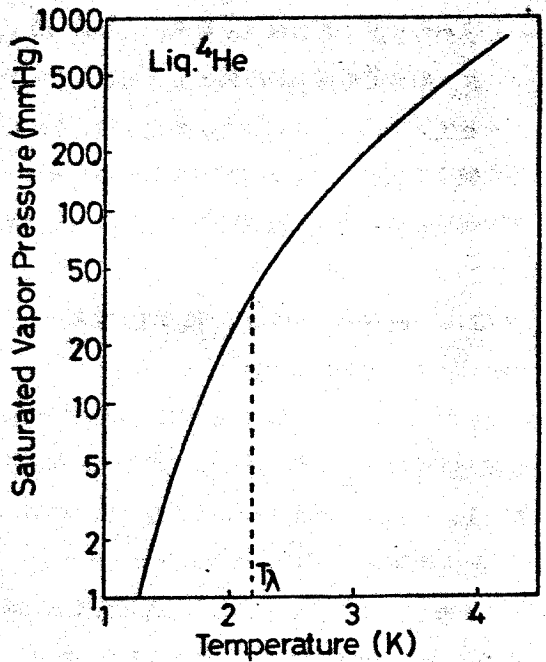


	Press. (atm)	Temp. (K)
1. $P_{\text{melt}} (0 \text{ K})$	32.4	0
2. Minimum P_{melt}	24.96	0.775
3. bcc-hcp-Fluid	25.93	1.463
4. bcc-hcp-Fluid	29.67	1.771
5. λ Line (Saturated Vapor Pressure)	0.0497	2.172
6. $P_{\text{melt}} - \lambda$ Line	29.74	1.7633
7. Critical Point	2.26	5.1994
8. hcp-fcc-Fluid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

第3・1図 ${}^4\text{He}$ の状態図

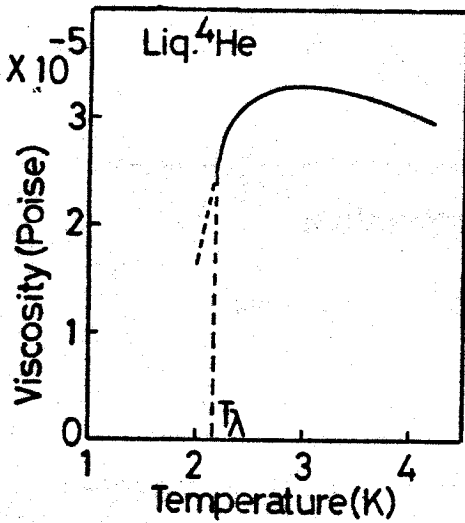


第3・2図 液体 ${}^4\text{He}$ の密度

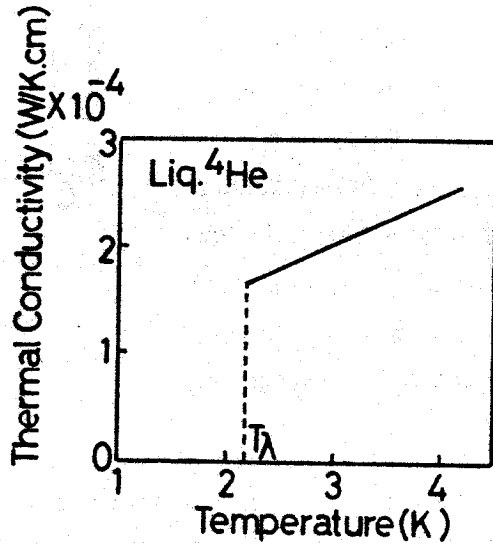


第3・3図 液体 ${}^4\text{He}$ の飽和蒸気圧

更に、第3・2図に液体⁴He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⁴Heの粘性率



第3・5図 液体⁴He 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。

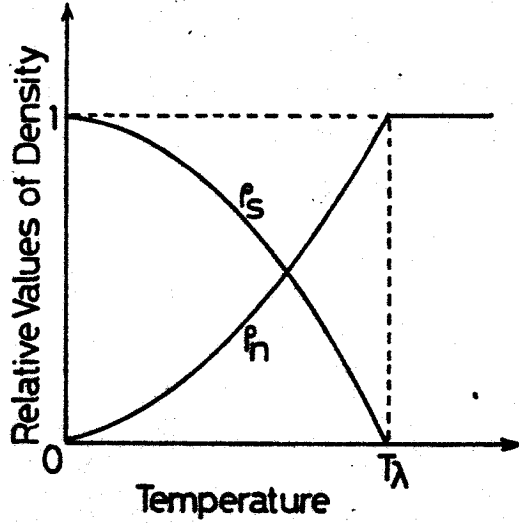
これを数式に表わすと

$$\rho = \rho_s + \rho_n \quad (3 \cdot 1)$$

のようになる。

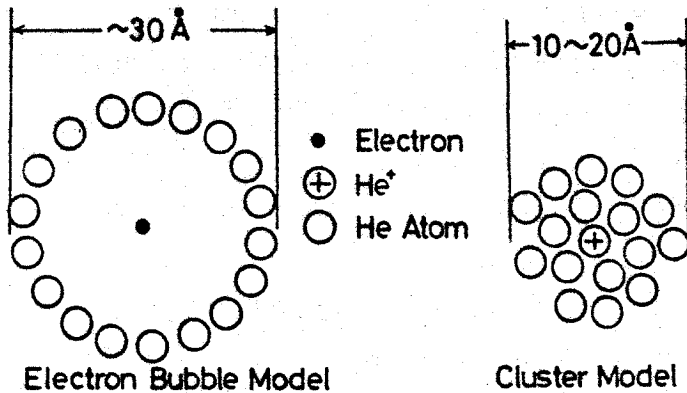
<3・2・2> 液体He 中の荷電粒子

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.Kuper¹⁴⁾によると、その電子バブルは半径15 Å で有効質量 10^2He 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

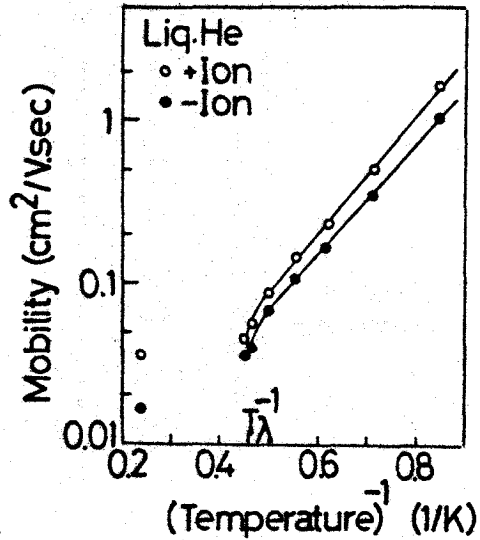
又、正イオンについては、K.R.Atkins¹⁸⁾が次のように考えた。He⁺は、そのプラス電荷による誘電分極エネルギーで、他のHe 原子を寄せ集め半径約5~10 Å のクラスター状になっている。(cluster model、又は、snow ball model)。これらのモデルを第3・7図に示す。



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 al¹²⁾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、入点を越えて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。

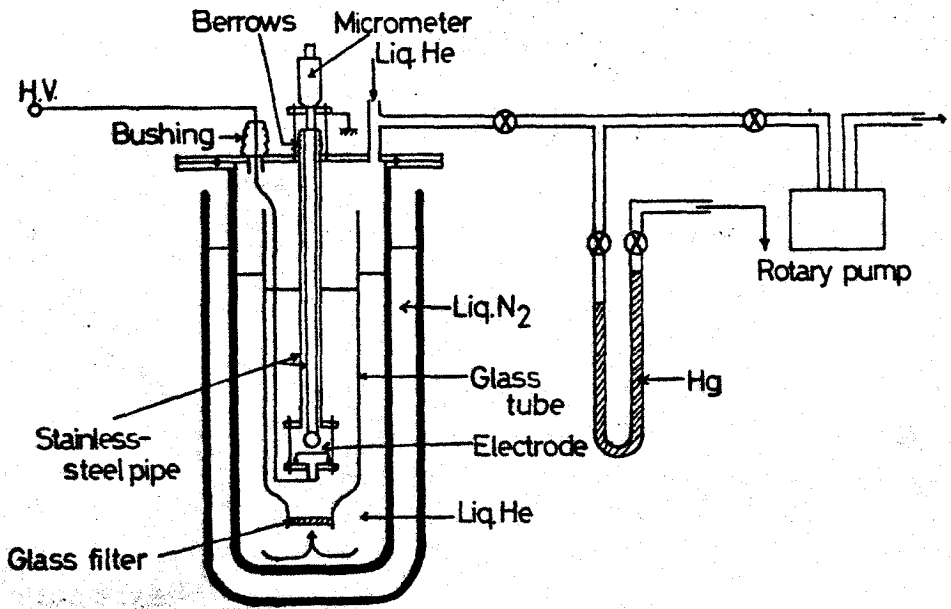


第3・8図 液体He中のキャリアの移動度

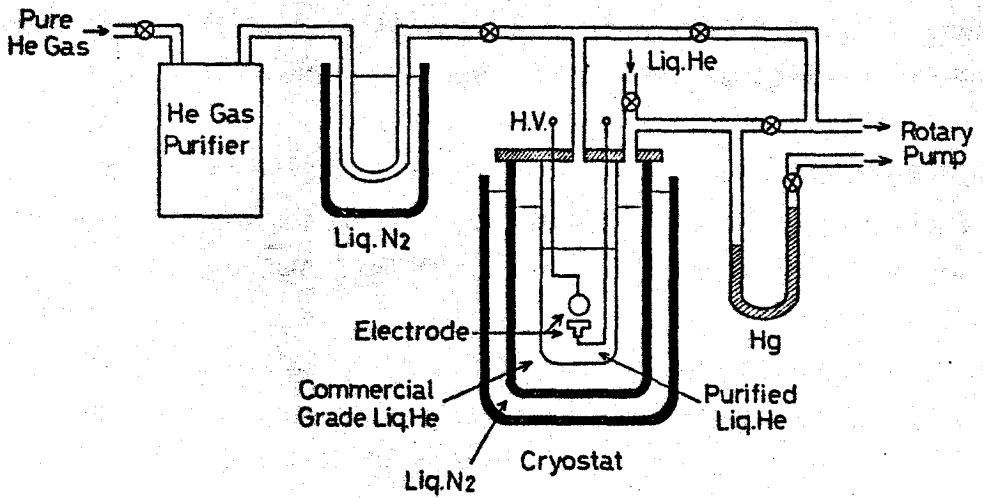
§ 3.3 実験装置及び方法

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し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^φ)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(日本純水素株式会社製、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、マンメーター(Hg)を用いて飽和蒸気圧を求め、F.G.Brickwedde²⁸⁾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

ステンレススチール製の球(9.5mm^φ)—平板(15mm^φ)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。針電極はスチール製で、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^φのものを用いた。

(II) 高電圧電源

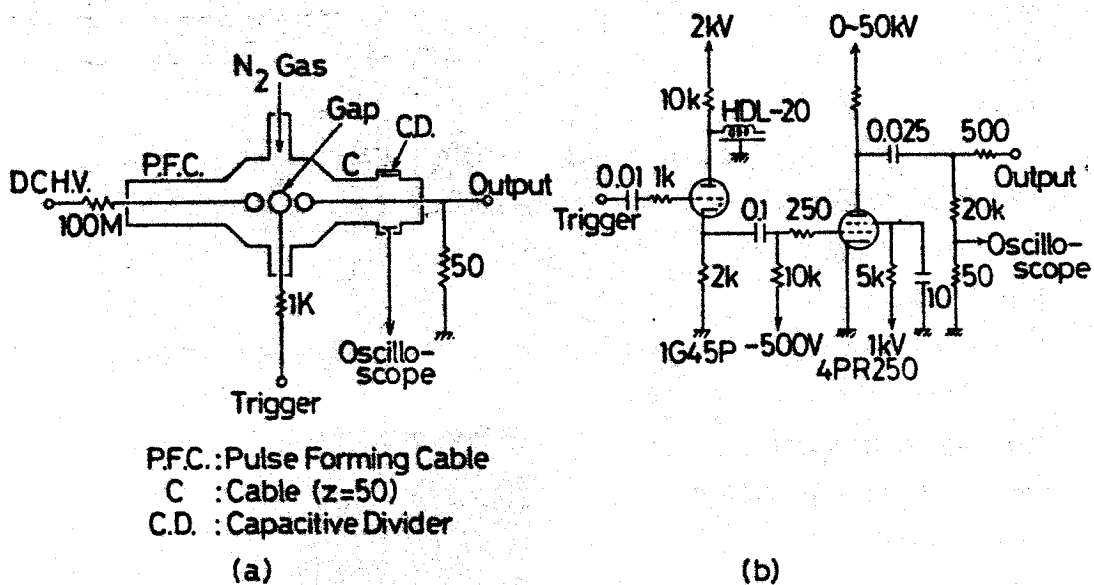
本実験では、2台の高電圧パルサーを用いた。1台はFletcher型の



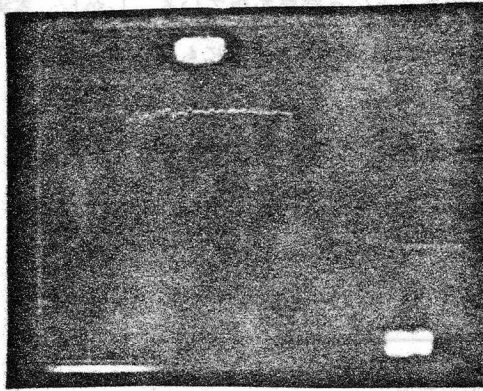
50μm

第3・10図 針電極先端の拡大写真

ナノ秒矩形波パルサー（立ち上がり時間（ t_r ）： $\sim 2\text{nsec}$ ，パルス幅（ τ ）： $40\sim 500\text{nsec}$ ），（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 ： $\sim 0.1\mu\text{sec}$ ， τ ： $0.5\sim 6\mu\text{sec}$ ）（第3・11図 (b)：電圧波形 (d)）である⁸¹⁾。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タンスを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につき 10nsec 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で電圧を上昇させて行った。



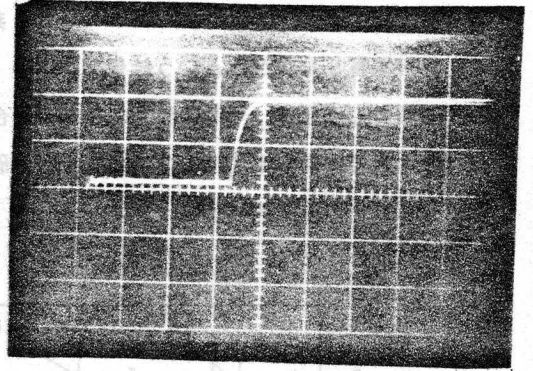
Voltage (0.2 V/div.)



Time (20 nsec/div.)

(c)

Voltage (0.5 V/div.)



Time (2 μsec/div.)

(d)

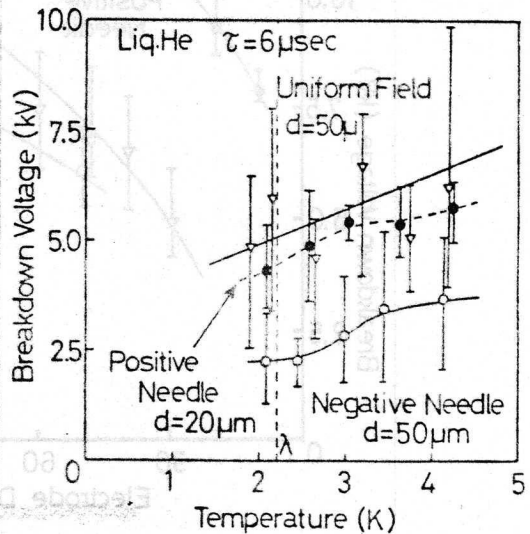
第3・11図 高電圧パルサーの概略図及び電圧波形

§ 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 ($\tau = 6\mu\text{sec}$)。平等電界・負針(針電極; 負極性)の場合が $d = 50\mu\text{m}$ 、正針(針電極; 正極性)の場合が $d = 20\mu\text{m}$ 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、入点を境にして特異な変化は見られない。但し、これは入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 al²¹⁾は、 $d = 1\text{mm}$ と $d = 0.5\text{mm}$ 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徐々に下がり、又、 $d = 0.15$

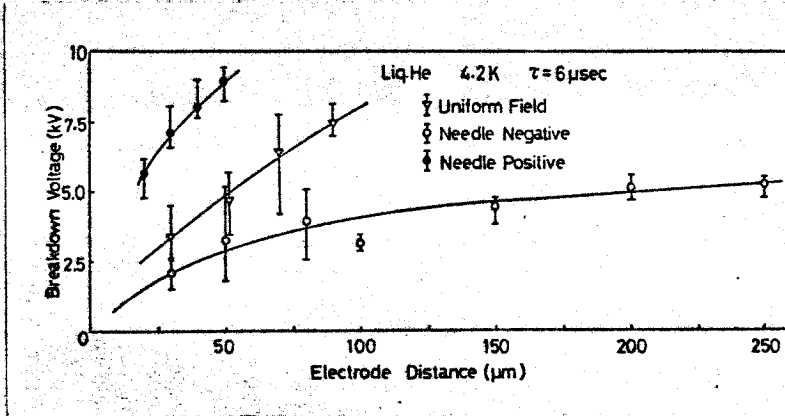


第3・12図 商用液体Heの破壊電圧の温度依存性 ($\tau = 6\mu\text{sec}$)

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、 $d=0.05\text{mm}$ 、 0.02mm という非常に短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。

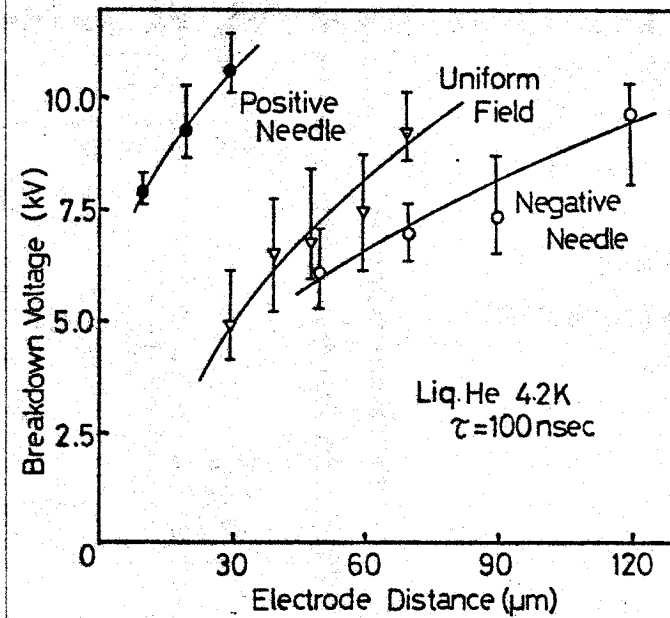
又、負針の場合は、平等電界及び正針の場合に比べ非常に低い破壊電圧であることがわかる。それ故、負電極から電子が液体中に注入され破壊を起こしている可能性が高い。

<3・4・2> 電極間隔依存性

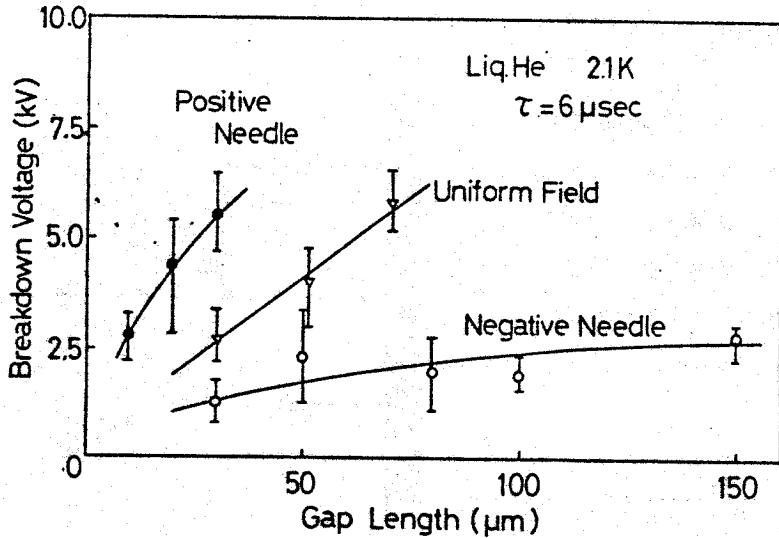


第3・13図 4.2K, $\tau=6\mu\text{sec}$ での商用液体Heの破壊電圧の電極間隔依存性

第3・13図 4.2K, $\tau=6\mu\text{sec}$ 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, $\tau=100\text{nsec}$ 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, $\tau=6\mu\text{sec}$ 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, $\tau=6\mu\text{sec}$, 4.2K, $\tau=100\text{nsec}$, 及び2.1K (λ 点以下), $\tau=6\mu\text{sec}$ 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 $\sim 10\text{KV}$, 2.1Kに於て $\sim 7\text{KV}$ 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 al²²⁾やJ.Gerhold²⁴⁾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-平板電極構成から正針条件を考えてみる。R.Coelho et al³²⁾によると, 第3・16図のような針-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 $E^{\text{NU}}(x)$ は, 次式で表わされる。

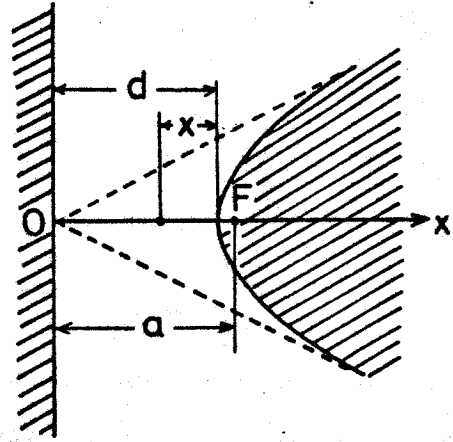
$$E^{\text{NU}}(x) = \frac{aC}{x(2a-x) + (a-x)r} \quad (3 \cdot 2)$$

$$C = \frac{V}{\ln\{2(a/r)^{1/2}\}} \quad (3.3)$$

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-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

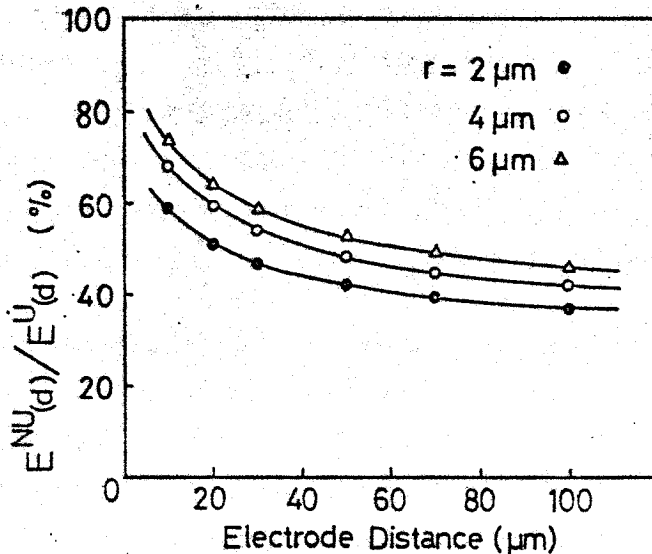
$$\frac{E^{NU}(d)}{E^U(d)} = \frac{ad}{d(2a-d)+(a-d)r}$$

$$= \frac{1}{\ln\{2(a/r)^{1/2}\}} \quad (3.4)$$



第3・16 針-平板電極系の双曲線近似模式図

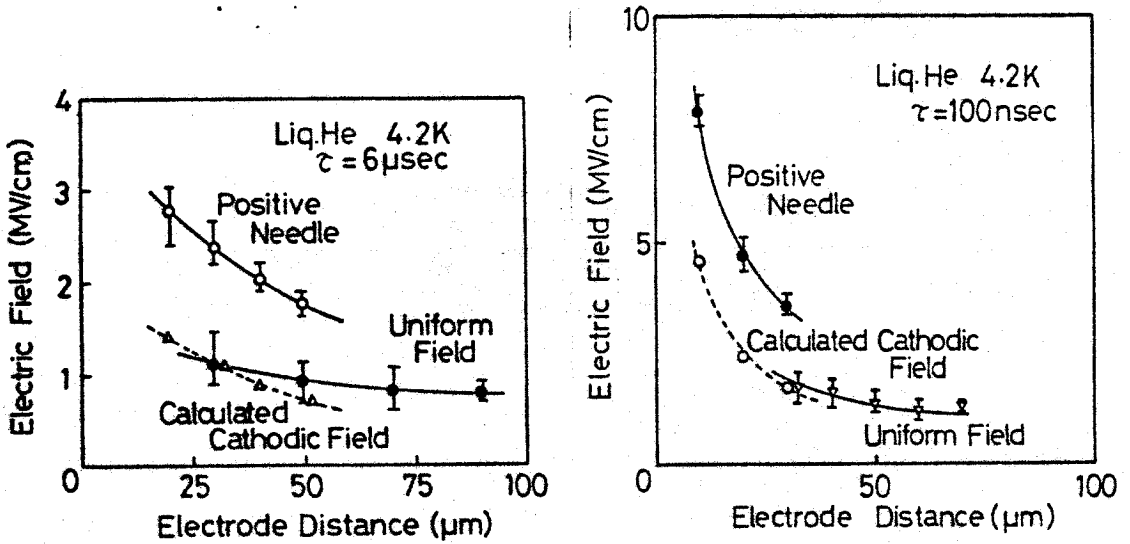
のようになる。これを、 d 及び r の関数として表わしたのが第3・17図である。



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、 $r=2\mu\text{m}$ 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 ($r=2\mu\text{m}$)

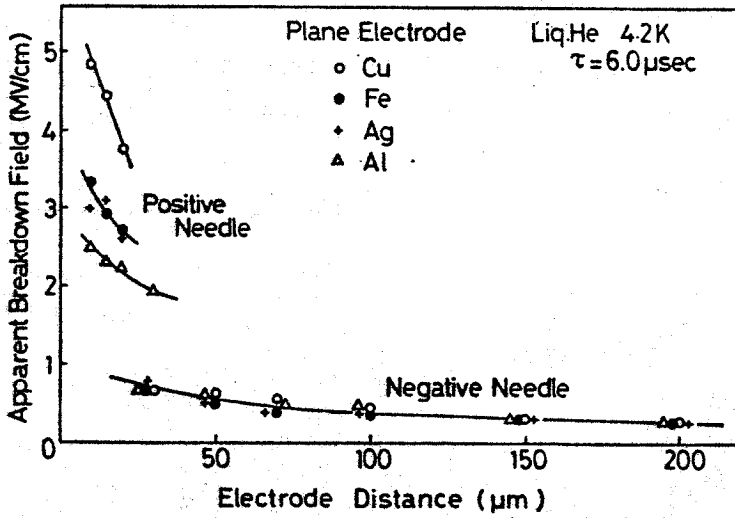
(a) 4.2 K, $\tau = 6 \mu\text{sec}$ (Δ), (b) 4.2 K, $\tau = 100 \text{ nsec}$ (\circ).

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。

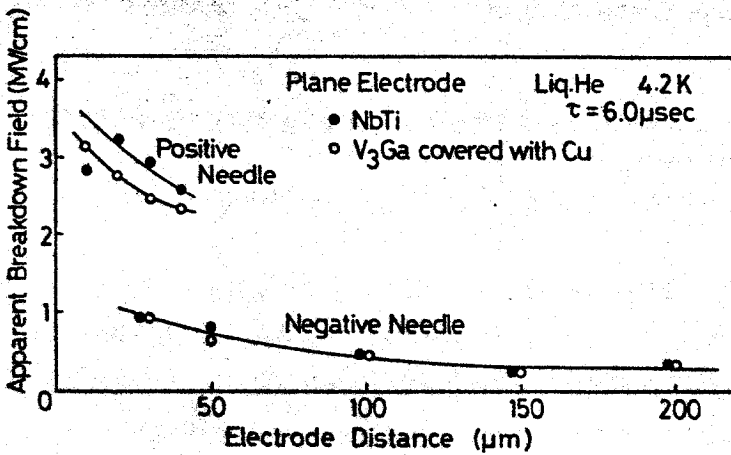
更に、この推論を確認するために、種々の仕事関数を持った金属を平板電極に用いて、見かけ上の破壊電界の電極間隔依存性を求めた。それを第3・19図(a)に示す。この時用いた金属は、Ag, Cu, Fe, Alである。又、実用的な観点から、超電導金属である $V_3\text{Ga}$ (臨界温度 $T_c = 16.5\text{K}$)、及び NbTi ($T_c = 8.7\text{K}$) に於ても、見かけ上の破壊電界を測定した、それを第3・19図(b)に示す。Landolt・Börnstein 中のデータ⁸⁸⁾によると用いた金属の仕事関数の大小は、

$$\text{Cu} > \text{Fe} \cong \text{Ag} > \text{Al}$$

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, $\tau = 6 \mu\text{sec}$) (a) Cu, Al, Fe, Ag (b) V_3Ga , NbTi

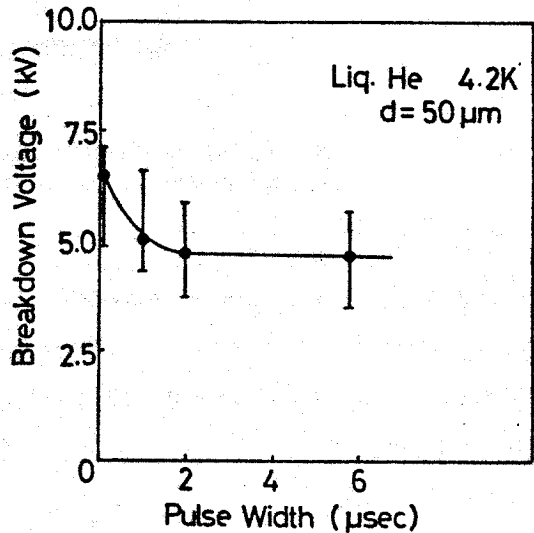
破壊電界は、仕事関数の小さなAlを平板陰極にした時が最も低く、又、仕事関数の大きなCuを平板陰極にした時が最も高い。一方、負針の場合、平板陽極材質に関係なく（針は常にスティール製である）、殆ど一定である。この事は、上に述べた推論、つまり、液体Heの破壊の初期過程には陰極からの電子の電界放出が効いており、陰極が重要な役割を果たすという事を支持している。それ故、負針の場合、陰極先端の電界強度は非常に高くなるので、破壊電圧は非常に低くなる事が理解される。

<3・4・3> パルス幅依存性

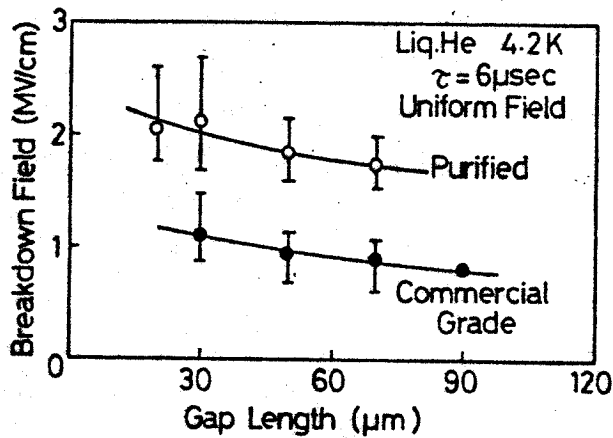
第3・20図に、平等電界下、4.2 Kでの商用液体Heの破壊電圧の印加電圧パルス幅依存性を示す（ $d = 50 \mu\text{m}$ ）。破壊電圧はパルス幅が $1 \mu\text{sec}$ 以上では殆ど一定であるが、パルス幅 $1 \mu\text{sec}$ 以下になると急激に高くなる。この結果は、従来の炭化水素系液体の破壊電圧のパルス幅依存性と同様の傾向を示す。⁸⁴⁾

<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、4.2 K、 $\tau = 6 \mu\text{sec}$ 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。

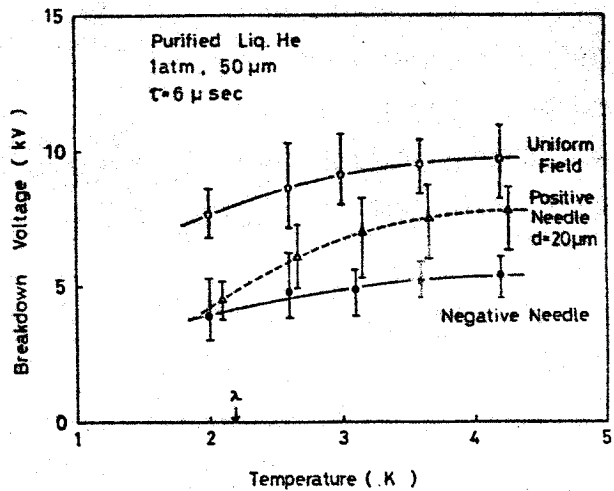


第3・20図 商用液体Heの破壊電圧のパルス幅依存性

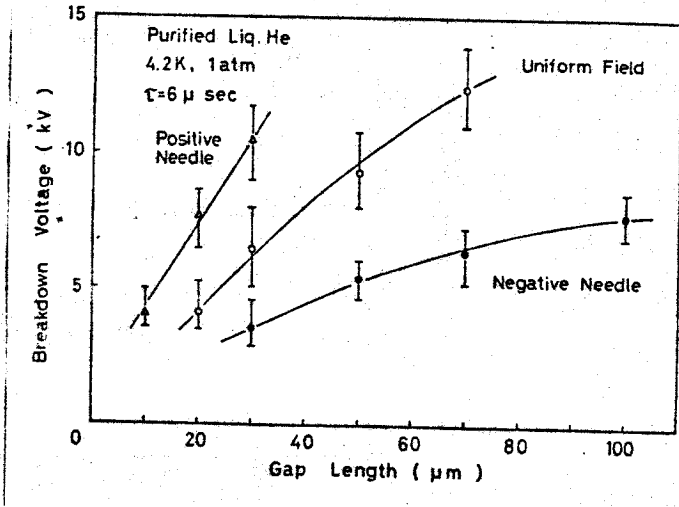


第3・21図 商用液体Heと超高純度液体Heの破壊電界の電極間隔依存性 (4.2K, $\tau=6\mu\text{sec}$, 平等電界)

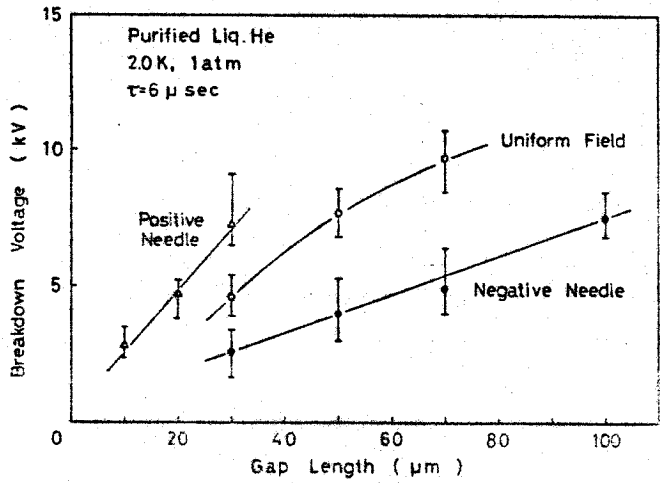
又、第3・22図から第3・25図に、超高純度液体Heの大気下での破壊電界特性を示す。第3・22図は温度依存性である。〈3・4・1〉で述べた温度依存性は、飽和蒸気圧下で行なったが、その際、温度と圧力の2つのパラメーターが変化していた。本実験に於ては、温度だけを変えて内槽の圧力を大気圧に保って実験を行なった。第3・23図、第3・24図は、夫々、4.2K, 2.0Kでの電極間隔依存性である。又、第3・25図に、第3・23図の結果を用いて、正針破壊時に於ける平板陰極表面での電界強度を電極間隔の関数として示したものである。これらの結果は、破壊電圧の値が、商用液体Heの2倍程度になるが、傾向としては、本質的に商用液体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 ($\tau=6\mu\text{sec}$, 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 ($\tau=6 \mu \text{ sec}$)

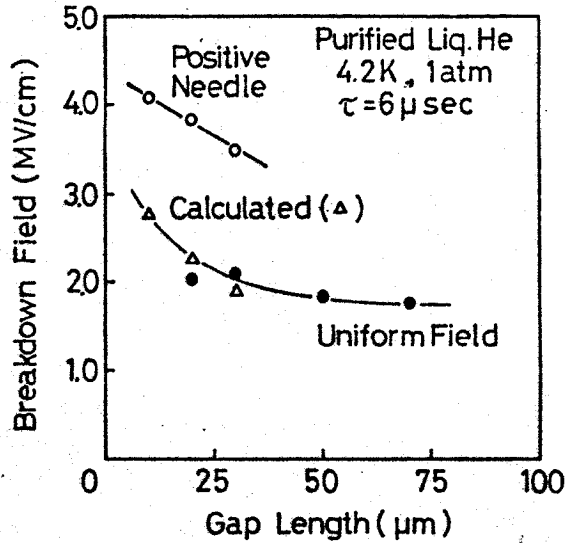


第3・24図 超高純度液体Heの2.0Kでの破壊電圧の電極間隔依存性 ($\tau=6 \mu \text{ sec}$, 1atm)

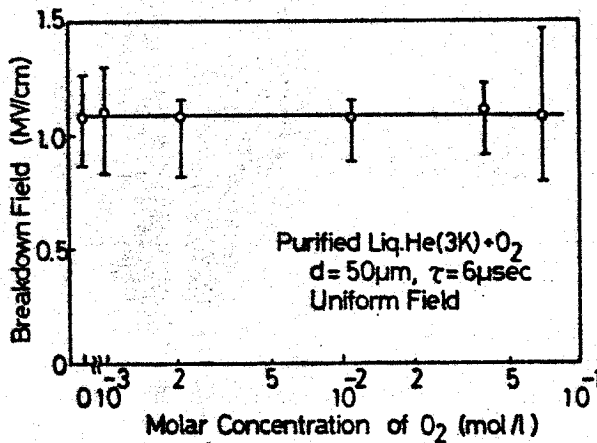
と同様である。つまり、破壊の初期過程に於て、陰極が重要な役割を果たし、陰極からの電子の

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 ($\tau=6\mu\text{sec}$)



第 3・26 図 超高純度液体 He の破壊電圧に及ぼす O₂ 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、ある時間遅れで破壊する。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

$$dP = (1 - P) u dt \quad (3.5)$$

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、

$$P = 1 - e^{-ut} \quad (3.6)$$

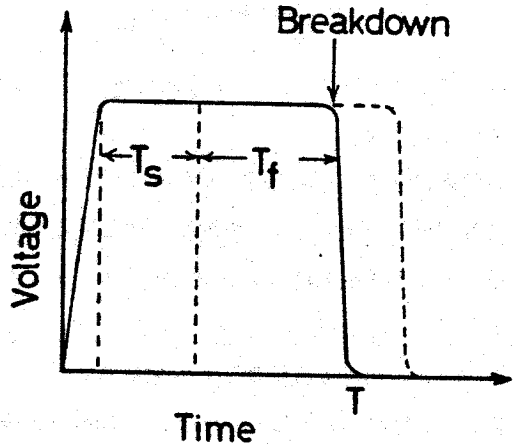
となる。矩形波パルスを印加してから、時間 t 迄に破壊が起こらない確率、即ち、破壊時間遅れが t よりも大きい確率を $p(t)$ とすると

$$p(t) = 1 - P(t) = e^{-ut} \quad (3.7)$$

となる。従って、 n_0 を破壊測定の大総試験回数、 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、

$$\frac{n_t}{n_0} = p(t) = e^{-ut} \quad (3.8)$$

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、 $u = n_i W$ になり、破壊が起こるための平均時間遅れ T_s は



第 3.27 図 破壊遅れ

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

となり、従って(3・8)式は

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

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⁸⁵⁾。

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

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

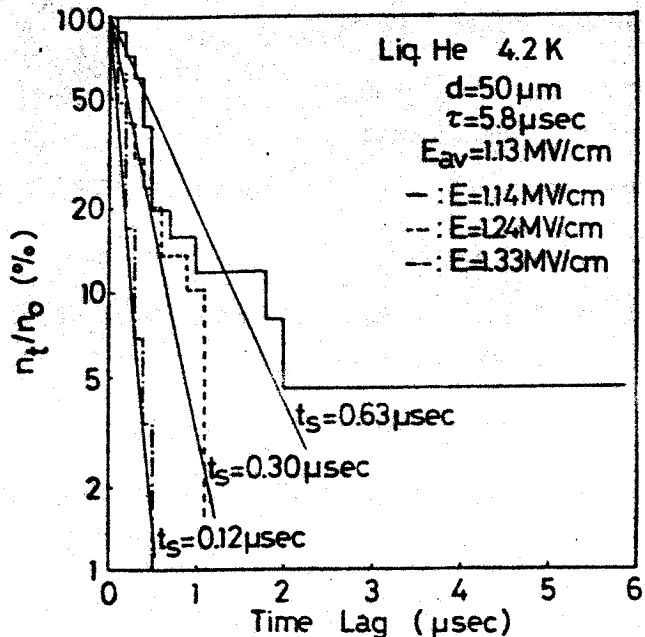
と表わす事ができる。(3・11)式に於て、 $n_t/n_0 = 1$ の点での時間 T をとれば、それが T_f を示すことになる。

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、ステンレススティール製の球—平板配置、又、不平等電界の場合には、針(スティール)—平板(ステンレススティール)配置で行なわれた。

<3・5・2> 平等電界条件下での破壊遅れ

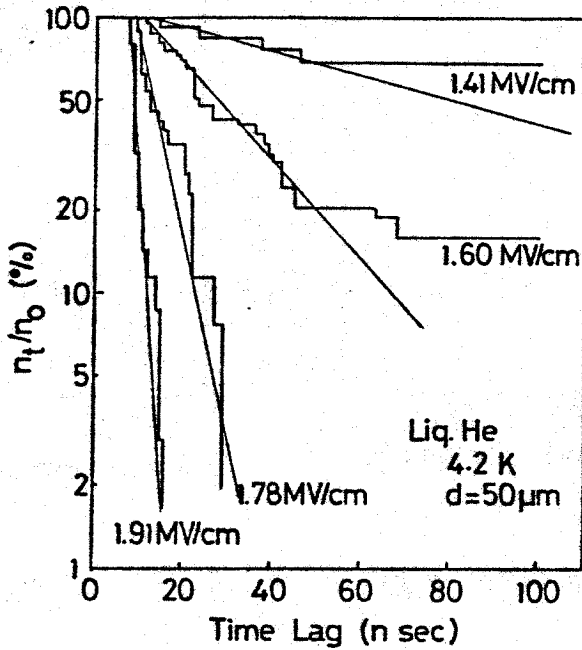
第3・28図に、 $d=50 \mu\text{m}$ 、 $\tau=5.8 \mu\text{sec}$ での破壊遅れのLaueプロットを示す(4.2K)。このように μsec 領域での

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、 $T_f \cong 0 \mu\text{sec}$ となり、立ち上がり時間($\sim 0.1 \mu\text{sec}$)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 $\tau=5.8 \mu\text{sec}$ パルスによる破壊遅れのLaueプロット(4.2K, $d=50 \mu\text{m}$)

第3・29図に、4.2 K, $d=50 \mu\text{m}$, $\tau=100 \text{ nsec}$ 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。

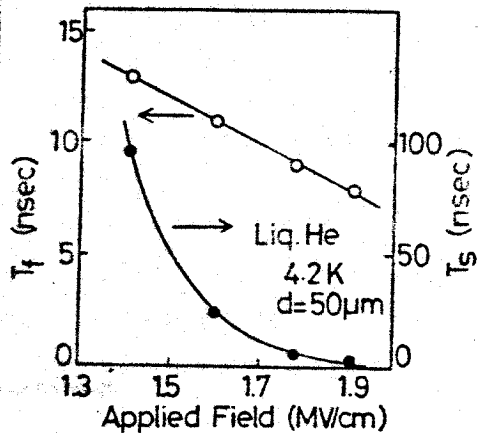


第3・29図 4.2 K, $d=50 \mu\text{m}$, $\tau=100 \text{ n sec}$ での破壊遅れの Laue プロット

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⁾。

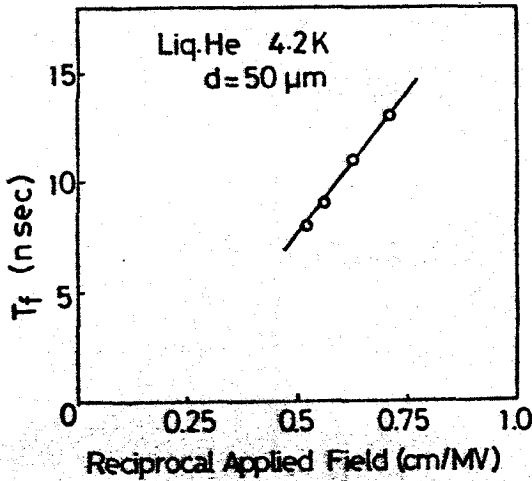
$$T_f = \frac{d}{\mu E} \quad (3 \cdot 12)$$

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

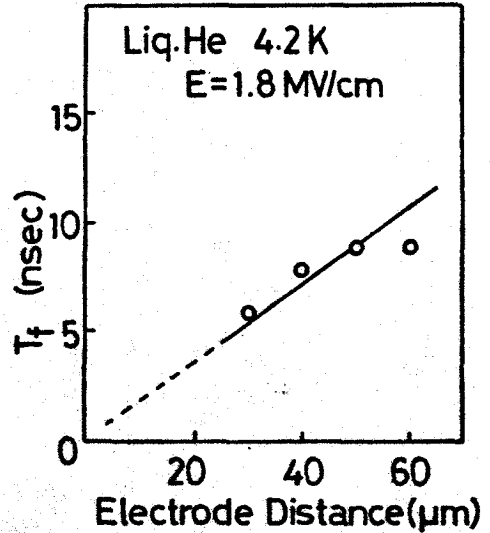


第3・30図 T_f , T_S の電界依存性

ものを第3・31図に示す。又、第3・32図に電界強度を $E=1.8\text{ MV/cm}$ 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、キャリアのドリフト速度 v_f は

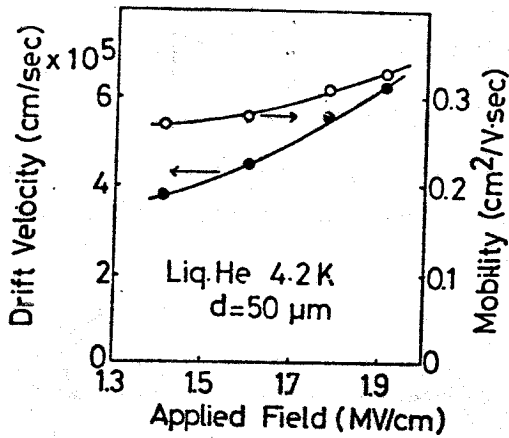
$$v_f = \frac{d}{T_f} \quad (3 \cdot 13)$$

で、又、 μ は(3・12)式より

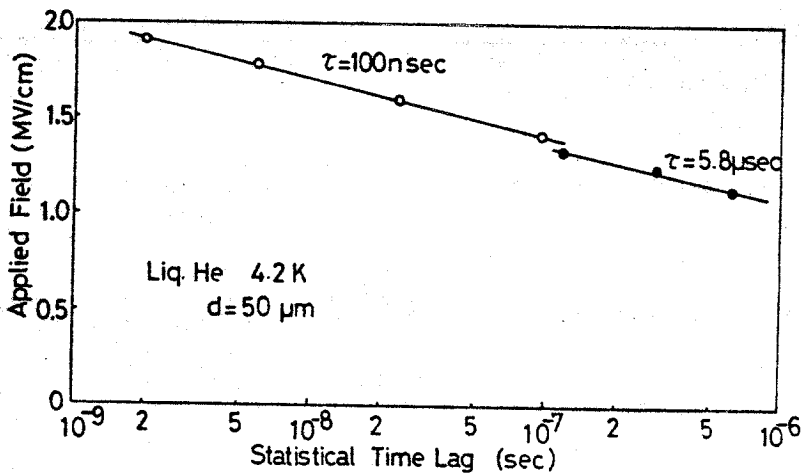
$$\mu = \frac{d}{T_f \cdot E} \quad (3 \cdot 14)$$

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 μ sec 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 μ sec 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

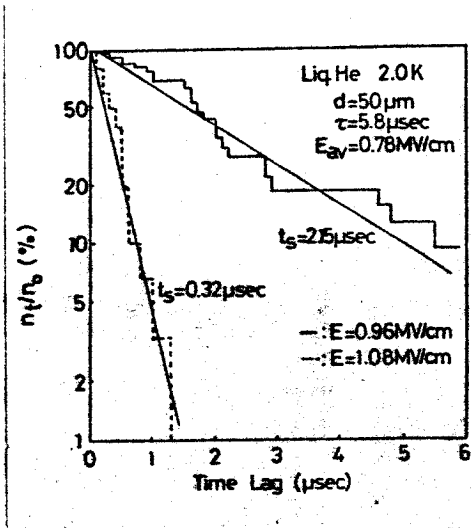
$$T_S = A \cdot \exp(-BE) \quad (3.15)$$

$$(A = 3.5 \times 10^{-8} \text{ sec}, B = 7.4 \text{ cm/MV})$$

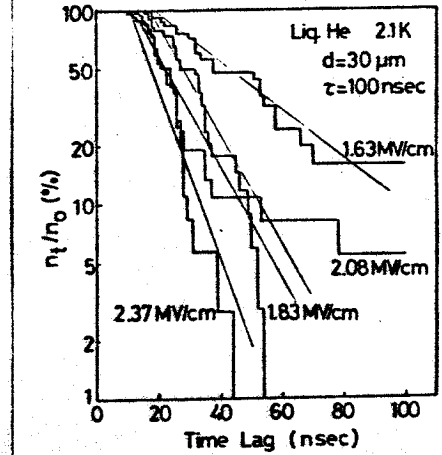
で表わされる事がわかる。

次に、2.1K (入点以下)での平等電界破壊遅れ特性を述べる。

第3.35図に $d=50 \mu\text{m}$, $\tau=5.8 \mu\text{sec}$ 電圧パルスでの Laue プロット, 第3.36図に, $d=30 \mu\text{m}$, $\tau=100 \text{ nsec}$ 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

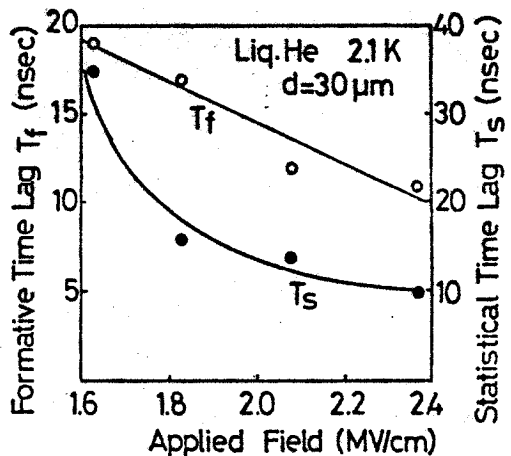


第3.35図 2.1K, $d=50 \mu\text{m}$, $\tau=5.8 \mu\text{sec}$ での Laue プロット

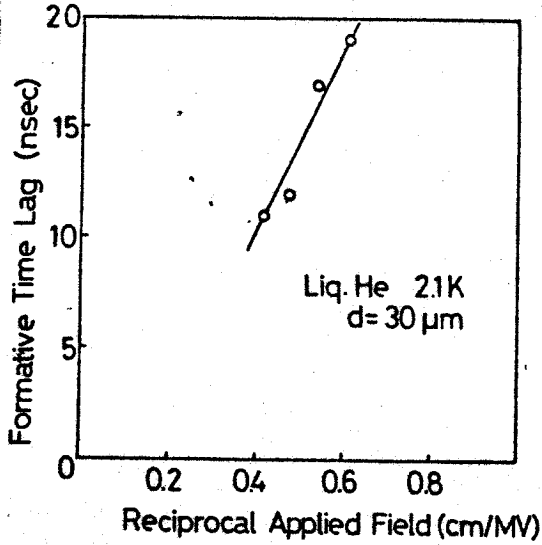


第3.36図 $d=30 \mu\text{m}$, $\tau=100 \text{ nsec}$ での Laue プロット (2.1K)

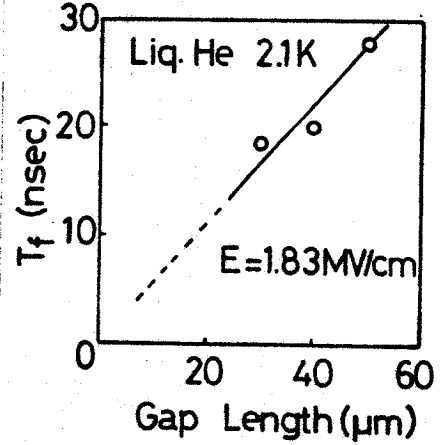
電界依存性を第3.37図に示す。 T_f , T_S は共に電界強度が増加するにつれて小さくなる。又、第3.38図に T_f を E^{-1} の関数としてプロットしたものを示し、更に、第3.39図に、 $E=1.83 \text{ MV/cm}$ に保って d を変えた時の T_f の変化を示した。これらの実験結果より 4.2K の場合と同様に、 T_f がキャリアの電極間走行時間を表わすと考える事ができ、2.1K に於ても



第3.37図 T_S , T_f の印加電界依存性

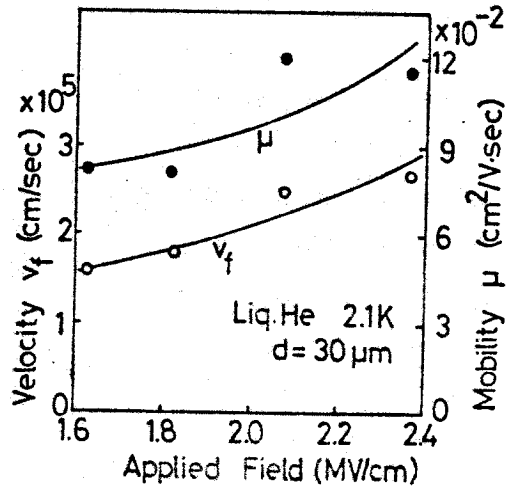


第3・38図 T_f の E^{-1} 依存性

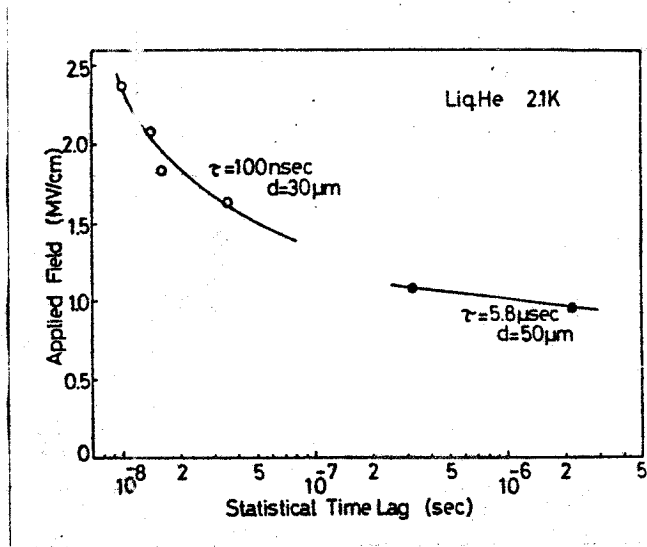


第3・39図 T_f の d 依存性

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。

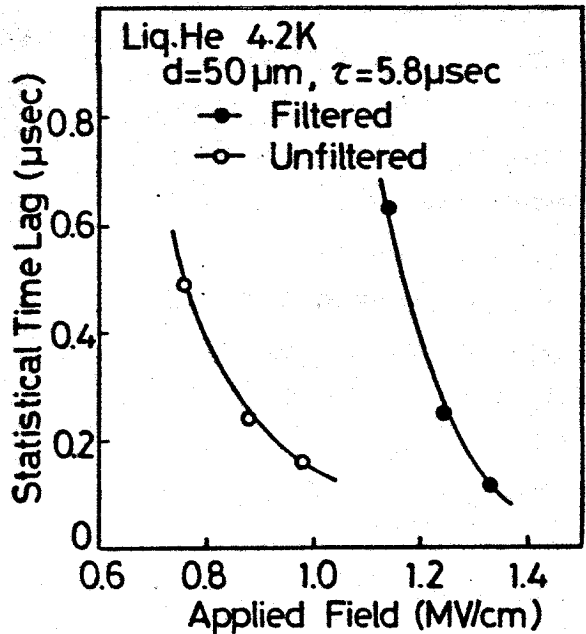


第3・40図 v_f , μ の電界依存性



第3・41図 T_S の電界依存性

最後に、4.2K、 $d = 50 \mu\text{m}$ 、 $\tau = 5.8 \mu\text{sec}$ 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 $\sim 0 \mu\text{sec}$ では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。

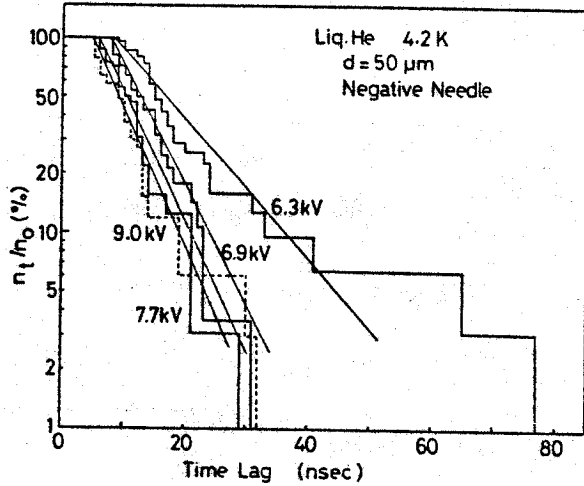


第3・42図 ろ過した液体Heとろ過しない液体Heの破壊遅れから求めた T_S の電界依存性

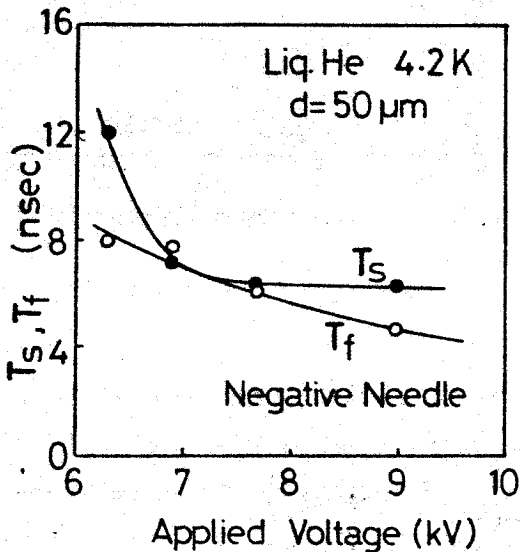
<3・5・3> 不平等電界条件下での破壊遅れ

先づ、4.2Kでの破壊遅れ特性を述べる。

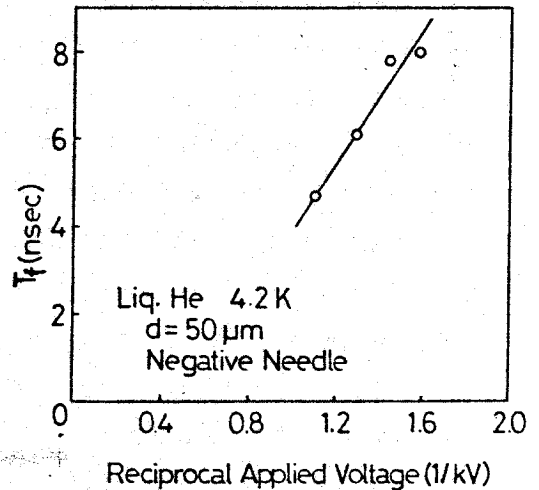
第3・43図には、 $d=50\ \mu\text{m}$ 、 $\tau=100\ \text{nsec}$ パルス、負針の場合の Laue プロットを示す。これから得られた、 T_S 、 T_f の印加電圧依存性を第3・44図に、又、 T_f の印加電圧の逆数 V^{-1} 依存性を第3・45図に示す。更に第3・46図に、 T_f の d 依存性を示す。



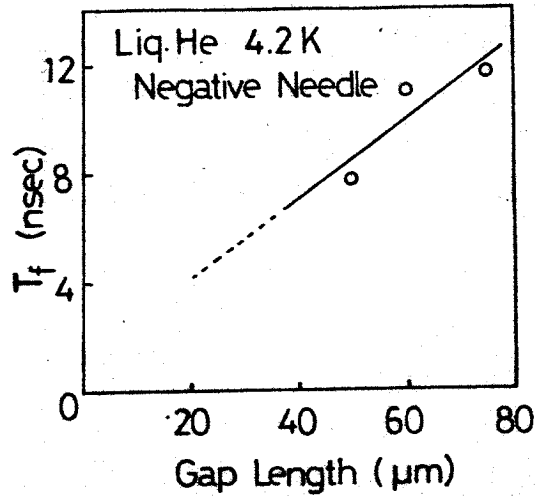
第3・43図 $d=50\ \mu\text{m}$ 、 $\tau=100\ \text{nsec}$ 負針条件下の Laueプロット (4.2K)



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



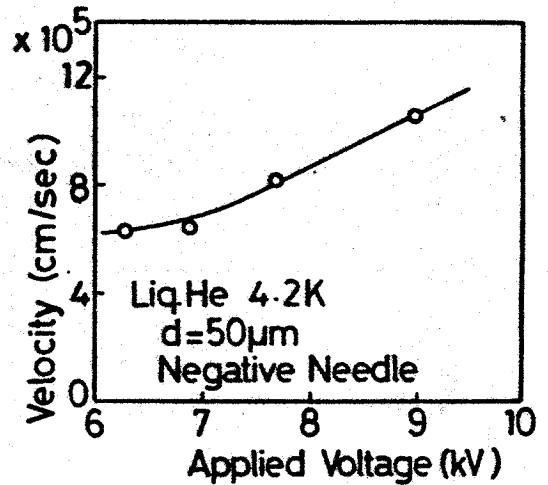
第3.46図 T_f の d 依存性

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。

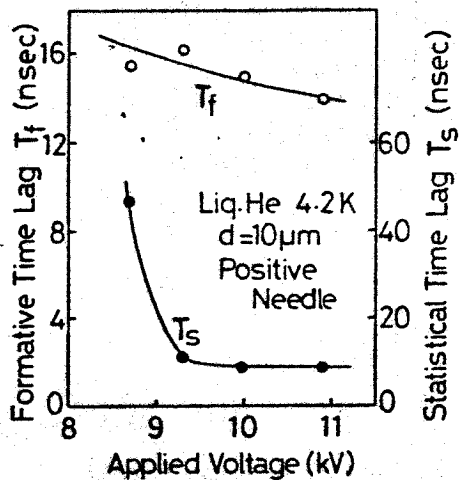
負針の場合と同様に、正針の場合の T_f 、 T_S の電圧依存性を第3.48図に、 v_f の電圧依存性を第3.49図に示す。

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

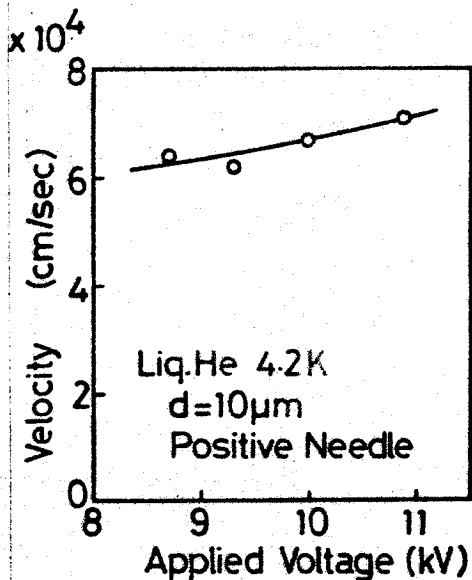
るが、正針の場合は非常に小さい。又、不平等電界に於ける破壊遅れの極性効果は、液体 Ar などの場合と全く逆の傾向を示す。それを、液体 Ar の場合²⁶⁾と比較する為に、 $T_f + T_S$ を見かけの電界の関数として示したのが第3.51図である。このような極性効果が破壊電圧の異常な極性効果(第3.13図、第3.14図に効いているものと考えられる。



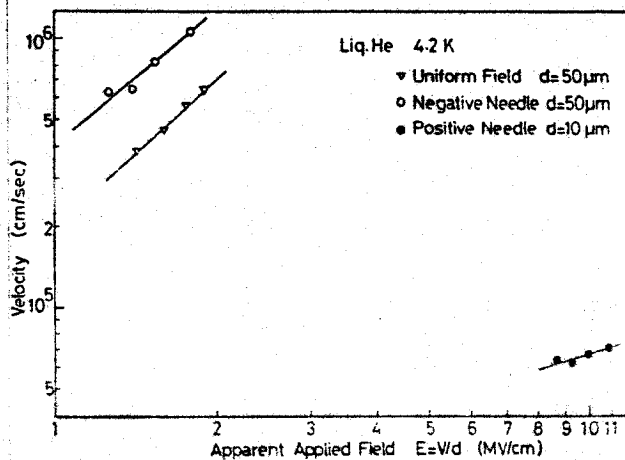
第3.47図 v_f の印加電圧依存性



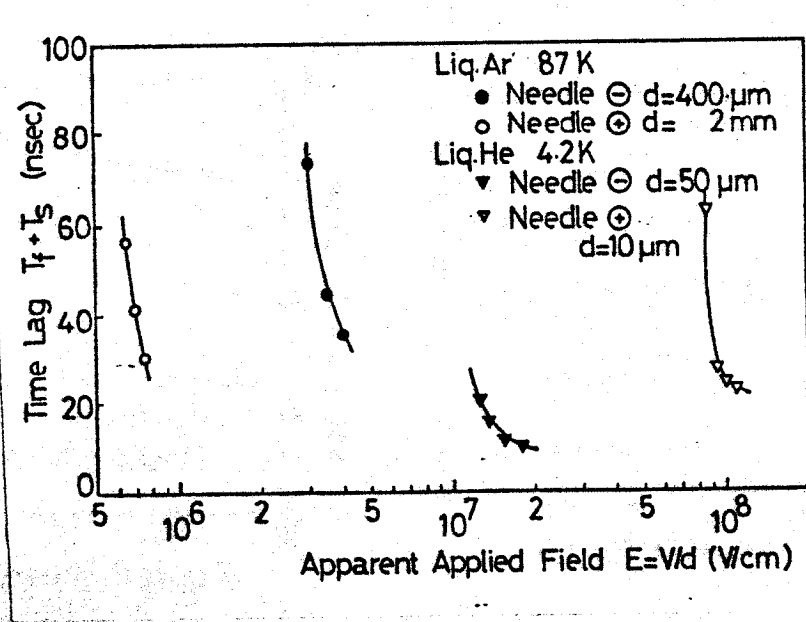
第3・48図 $d=10\mu\text{m}$, $\tau=100\text{nsec}$, 正針条件下のLaueプロットから得られた T_f , T_s の電圧依存性



第3・49図 v_f の電圧依存性



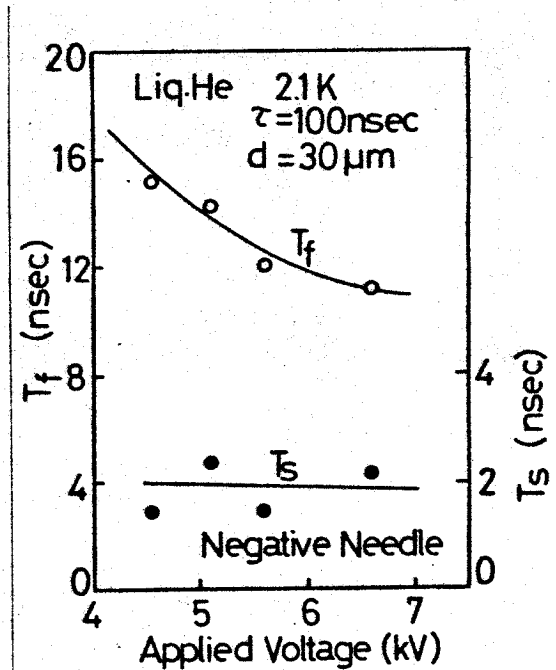
第3・50図 4.2Kでの v_f の見かけ上の電界依存性



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

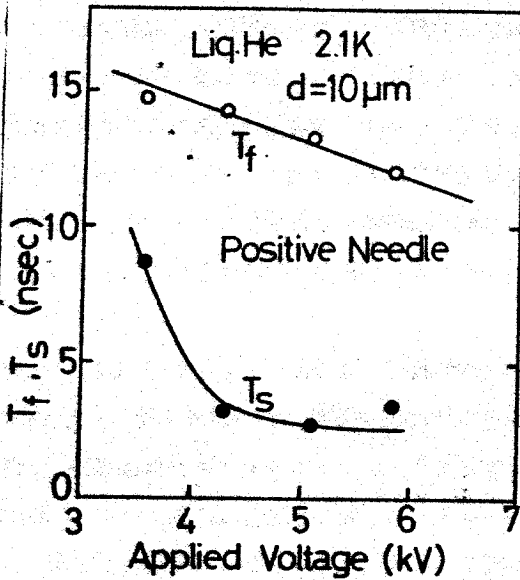
次に、2.1Kでの破壊遅れ特性の結果を簡単に述べる。

第3・52図、第3・53図に、夫々、負針、 $d = 30 \mu\text{m}$ 、 $\tau = 100 \text{ nsec}$ 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、 $d = 10 \mu\text{m}$ 、 $\tau = 100 \text{ nsec}$ 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、4.2 K

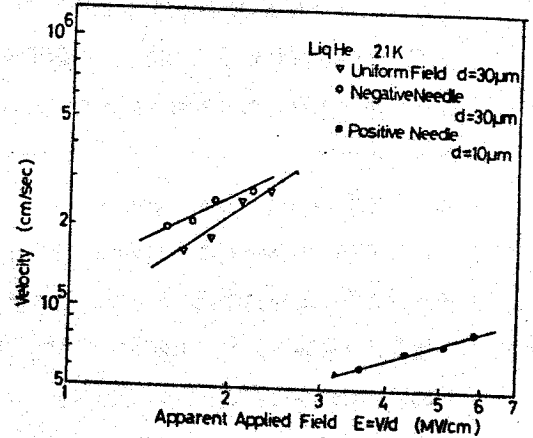


第3・52図 2.1 K, 負針, $d = 30 \mu\text{m}$, $\tau = 100 \text{ nsec}$ 条件での T_f 、 T_s の電圧依存性

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, $d=10\mu\text{m}$, $\tau=100\text{nsec}$ 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($\sim 2 \times 10^4 \text{ cm/sec}^{37}$)よりもほぼ一桁大きく、又、キャリアの移動度が、4.2Kで $\sim 0.3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (第3・33図)、2.1Kで $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (第3・40図)という大きな値になる事より、高電界(特に破壊電界近傍)では、電子は、J. Jortner et al¹⁵⁾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.Schwarz¹⁹⁾によると、低電界での負キャリアの移動度は、4.16Kで $1.96 \times 10^{-2} \text{ cm/V}\cdot\text{sec}$ 、2.117Kで $4.6 \times 10^{-2} \text{ cm/V}\cdot\text{sec}$ である。)C.Blank et al²¹⁾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($\sim 1\text{eV}$ ²⁸⁾)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、電子は十分に冷却されて、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($\langle 3 \cdot 2 \cdot 1 \rangle$ 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²⁶⁾によると、単一電子雪崩破壊機構を考えた場合、 T_S は次式で与えられる。

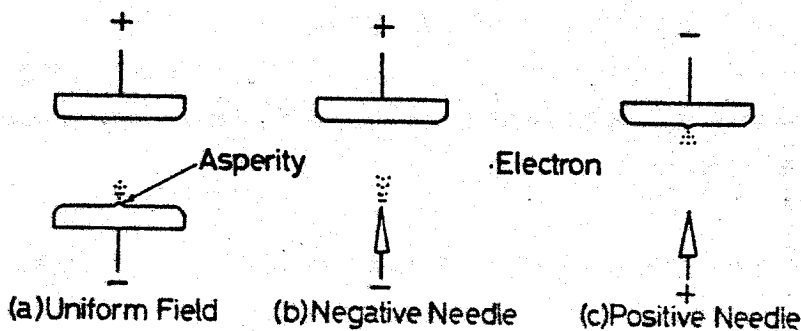
$$T_S = \frac{1}{\nu_0} \cdot \exp \left\{ \frac{N_c}{\exp(\alpha L)} \right\} \quad (3 \cdot 16)$$

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_0 ；破壊に必要な電子雪崩の大きさの限界、 L ；電子雪崩が N_0 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、 $\langle 3 \cdot 2 \cdot 1 \rangle$ 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、初期電子は陰極か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 $1\mu\text{sec}$ 以上では殆ど一定であるが、 $1\mu\text{sec}$ 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Laué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、陰極側を絶縁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.Zinovenia; 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) 例えは 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

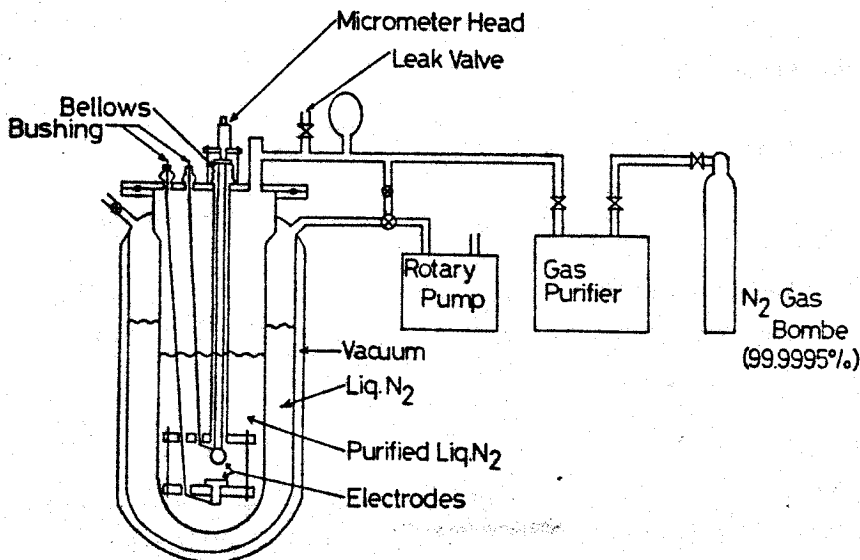
§ 4.1 緒言

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浸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。バ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 mm^φ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±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プッシングに接続され、そのプッシングと下部電極とは直径2 mmのステンレスパイプでつながれている。

用いた電極、及び、高電圧バルサーは、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:0.1 ppm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。

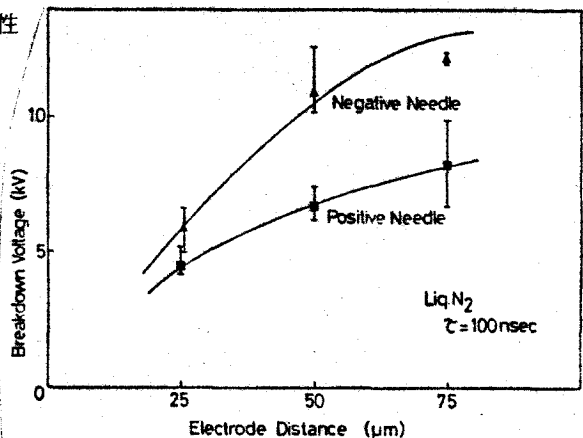
本実験に於ては、1つの破壊電圧(界)値を得る為に、同一条件下で6~10回測定し、又、一定条件下で破壊遅れを得る為に、20~30のパルスを印加した。しかし、パルス電圧印加は、空間電荷や気泡の影響を避ける為、1分以上の間隔で行なった。

又、本実験に於ては、77 K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

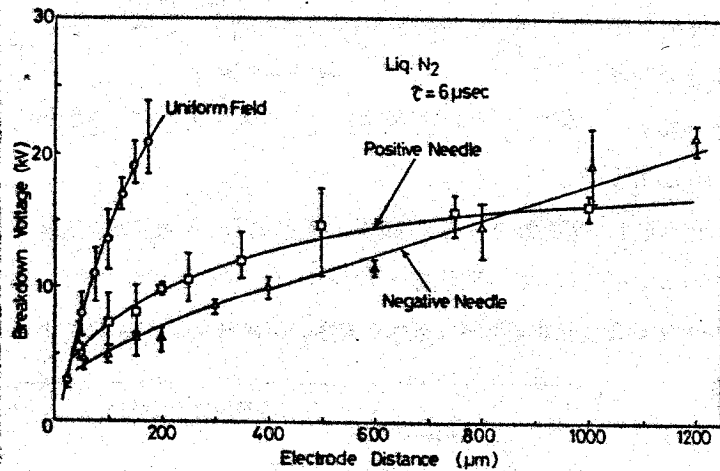
第4・2図に、パルス幅 $\tau = 100$ n sec, 不平等電界条件下(針-平板電極系)での破壊電圧の電極間隔依存性を示す。破壊電圧は電極間隔の増大と共に高くなるが負針(針電極:負極性)の破壊電圧は、正針の場合よりも高い。この結果は、液体Arや有機液体の場合と同様の結果である⁴⁾。そして、正針の破壊電圧



第4・2図 $\tau = 100$ n 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 100 n 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、 $\tau = 6 \mu \text{ sec}$ の場合に於ては、第 4・2 図と同じ電極間隔の範囲 ($d = 0 \sim 100 \mu \text{ m}$) 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 $d = 800 \mu \text{ m}$ 付近で逆転し、



第 4・3 図 $\tau = 6 \mu \text{ sec}$ での破壊電圧の電極間隔依存性

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 al⁶⁾ 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。

< 4・3・2 > 破壊電圧の電圧パルス幅依存性

< 4・3・1 > で、 $\tau = 100 \text{ n sec}$ と、 $\tau = 6 \mu \text{ sec}$ 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。 $d = 50 \mu \text{ m}$ での結果を第 4・4 図に示す。これからわかるように、 $\tau = 200 \sim 300 \text{ n sec}$ 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 $\mu \text{ sec}$ 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 $\mu \text{ sec}$ パルサーとを、 $\tau = 500 \text{ n sec}$ 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。

〈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 $\tau = 6 \mu \text{sec}$ である。第4・3図

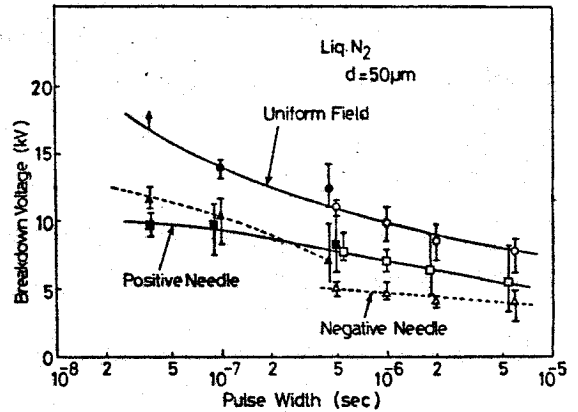
の超高純度液体窒素の破壊電圧と比べると、平等電界、不平等電界の何れの場合に於ても、空気に曝した方が破壊電圧が高くなっている。一例として、平等電界の場合だけを取り出して示すと、第4・6図のように、空気に曝した方が破壊電圧が高くなり、液体窒素中の不純物濃度が増えると破壊電圧が上昇すると考えられる。この結果は、液体Heの場合と逆の結果である(第3・21図)。これは、空気中に含まれる酸素が影響しているものと思われる。つまり、酸素は負性気体であるので破壊に於ける電子過程が、酸素分子に電子が付着する事によって、抑制されるものと考えられる。

〈4・3・4〉 破壊遅れ

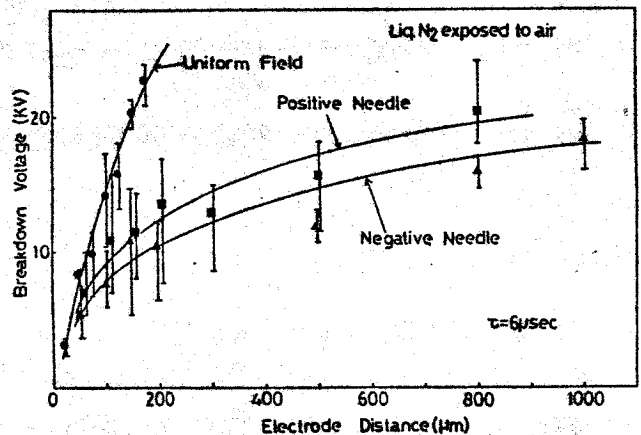
液体窒素の破壊遅れに関する実験には、林等⁴⁾や後村等⁵⁾のもの

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さいでいる。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($d = 600 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$) $\tau = 6 \mu\text{sec}$ で破壊遅れ実験を行なった。

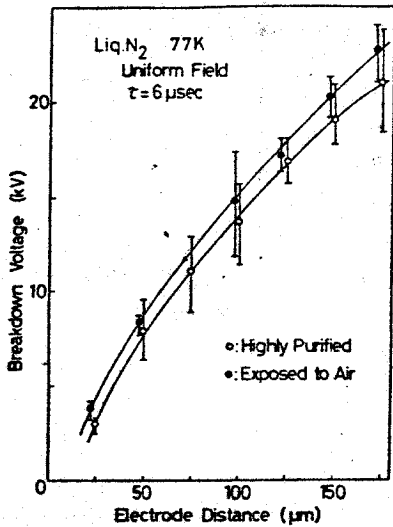
第4・7図、第4・8図に、夫々、正針、 $d = 800 \mu\text{m}$ 及び負針、 $d = 800 \mu\text{m}$ での破壊遅れの



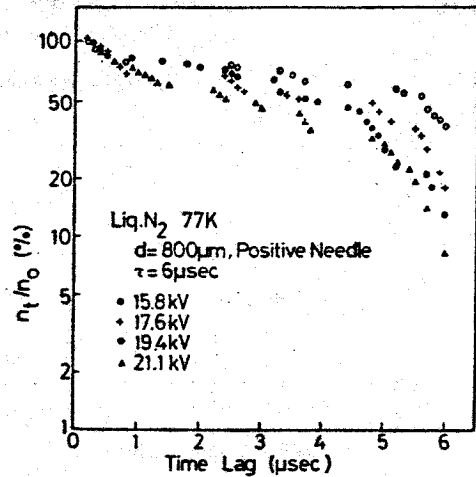
第4・4図 破壊電圧のパルス幅依存性 ($d = 50 \mu\text{m}$)



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

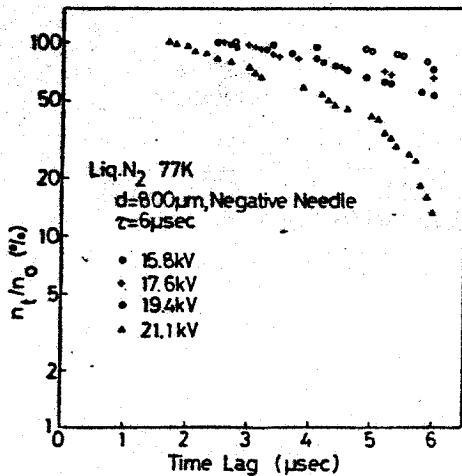


第4・6図 空気に曝した液体窒素と超高純度液体窒素の平等電界に於ける破壊電圧の電極間隔依存性



第4・7図 正針, $d = 800 \mu\text{m}$ での破壊遅れのLaueプロット

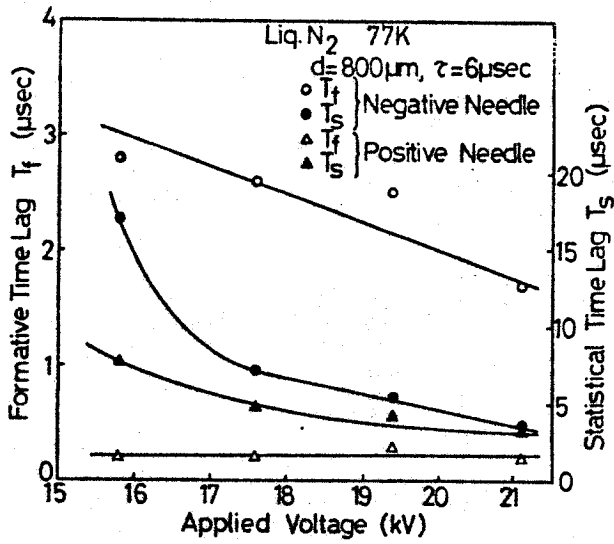
Laueプロットを示す。更に、これらから得られた、形式時間遅れ T_f 、統計時間遅れ T_s の印加電圧依存性を第4・9図に示す。これから理解されるように、 T_s は、印加電圧が高くなると急激に小さくなるが、 T_f は印加電圧にはそれほど大きくは依存しない。しかし、 T_f に、大きな極性効果が見られる。つまり、正針の場合は、負針の場合に比べて T_f が非常に短い。これらの結果は、定性的には、林等⁴⁾の結果とよく似ている。



第4・8図 負針, $d = 800 \mu\text{m}$ での破壊遅れのLaueプロット

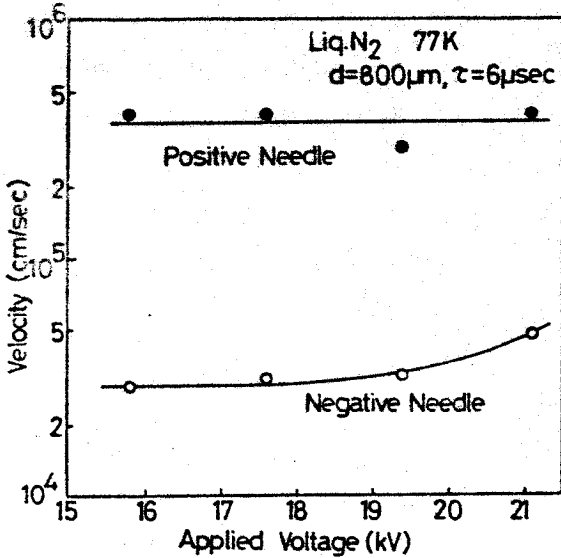
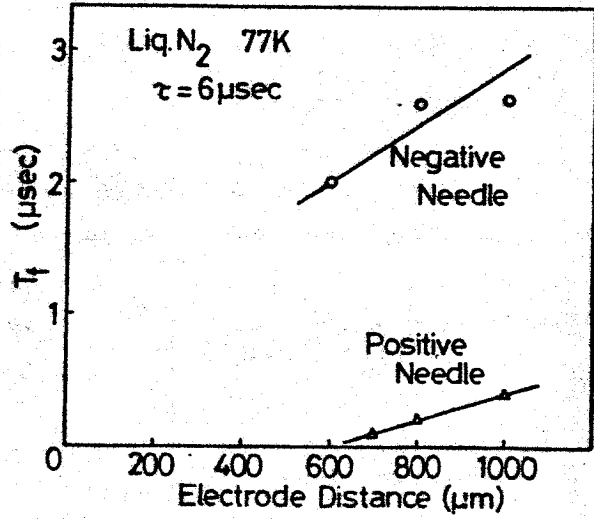
次に、見かけ上の電界を一定にして、電極間隔を変えた時の T_f の電極間隔依存性を第4・10図に示す。 T_f と d とはある程度の直線関係にある事がわかる。そこで、 T_f をキャリアの電極間走行時間を考えて、(3・13)式よりドリフト速度 v_f を負針、正針夫々について評価すると第4・11図のようになる。

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。



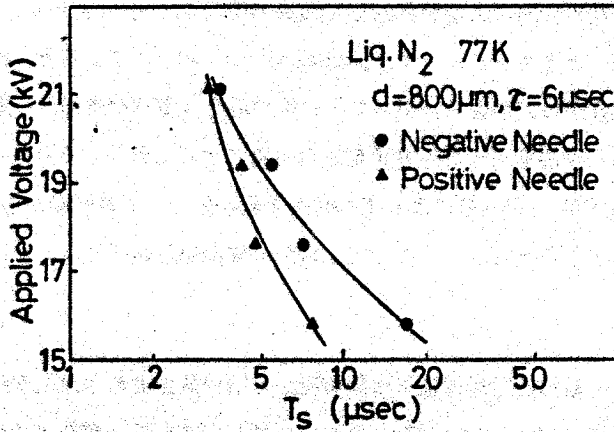
第4・9図 T_f, T_s の印加電圧依存性

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 $\tau_c = 200 \sim 300 \text{ n sec}$ 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、電子は陽極に吹き込まれていく。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と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 ($d < 800 \mu\text{m}$)

と、正針の方が低い長ギャップ領域 ($d > 800 \mu\text{m}$) の2つの場合に分けて説明されねばならない。

(a) $d < 800 \mu\text{m}$

この場合、陰極からの電子の電界放出による局所的な 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、電極間隔が短いいため、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) $d > 800 \mu\text{m}$

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。($d < 800 \mu\text{m}$) 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 $6 \mu\text{sec}$ の時は、電極間隔が、 $800 \mu\text{m}$ 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、 $800 \mu\text{m}$ 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も低い、 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200 nsec 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ロン113 ($\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$) 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、一般にフロ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。

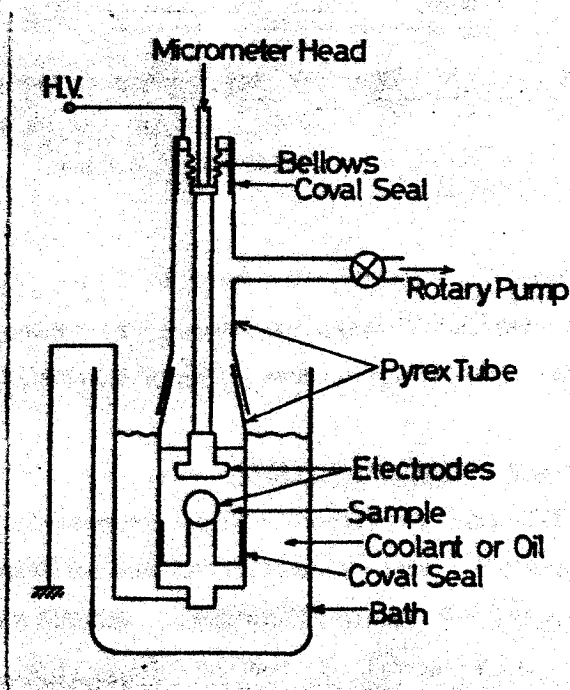
本章では、分子構造中に塩素原子を含まないフッ化炭素液体の絶縁破壊特性について述べる。フッ化炭素液体は、分解による有害物質の発生は起こらず、難燃性である。そして、よく知られているように、フッ素原子の電子親和力は大きく、それ故破壊過程に於ける自由電子の役割はかなり抑制されると考えられる。それで、炭化水素液体の水素原子がフッ素原子に置き換わる事によって、破壊電圧特性にどのような影響が現われるかという事を本章では調べた。

§ 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	$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}-\text{CF}=\text{CF}-\text{CF}_3 \\ \\ \text{CF}_3 \end{array}$	-88*	48**
Trans-4-methyl-2-pentene	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-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

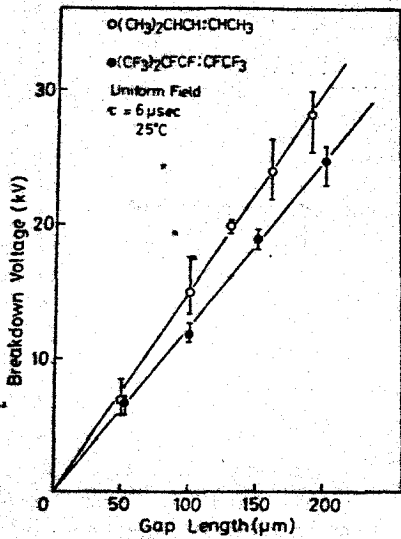
(* : 著者によって測定，** : 柳田による¹⁾ 他の液体の沸点，融点は『化学便覧』²⁾による)

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)}

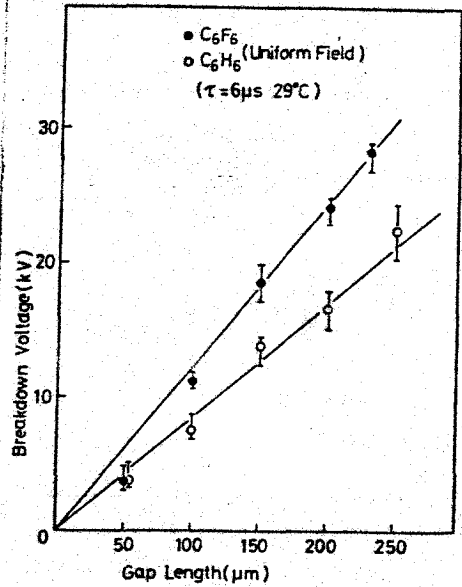
§ 5・3 実験結果及び検討

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



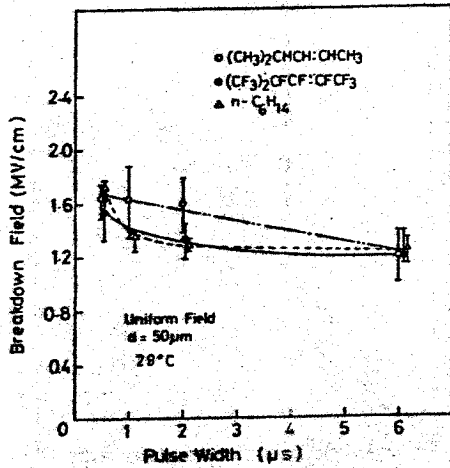
第5・3図 benzene と perfluorobenzene の破壊電圧の電極間隔依存性

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。

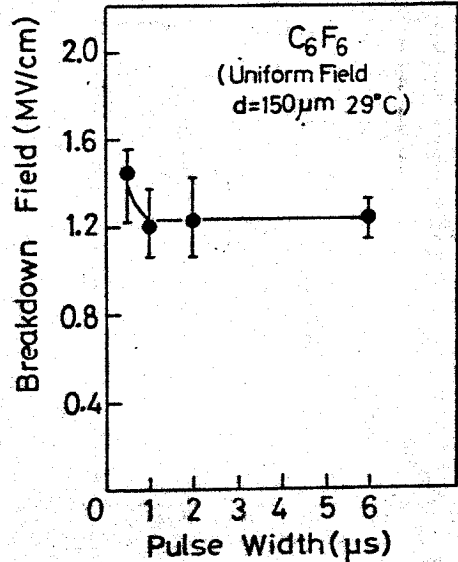
次に、第5・4図に、perfluoro-trans-4-methyl-2-pentene, trans-4-methyl-2-pentene 及び n-hexane の破壊電圧の電圧パルス幅依存性を示す。又、第5・5図に、perfluorobenzene の破壊電界の電圧パルス幅依存性を示す。これらの図から、破壊電圧は、パルス幅が短かくなると、急激に上昇する。

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

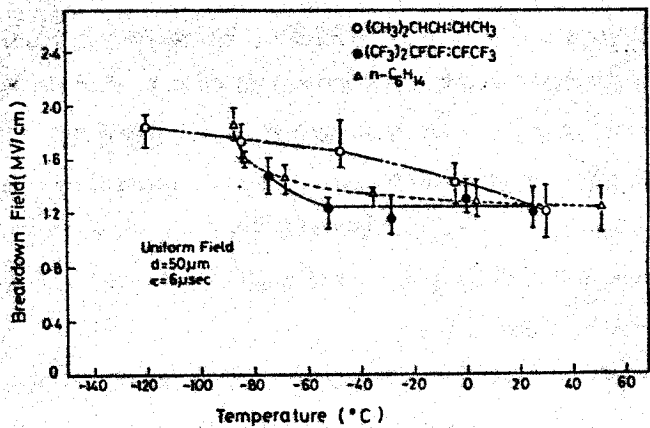


第5.4図 perfluoro-trans-4-methyl-2-pentene, trans-4-methyl-2-pentene 及び n-hexane の破壊電界の電圧パルス幅依存性

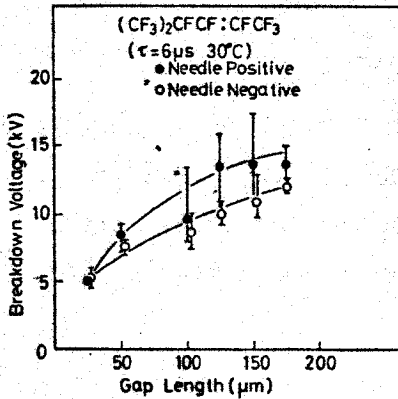


第5.5図 perfluoro-benzeneの破壊電界の電圧パルス幅依存性

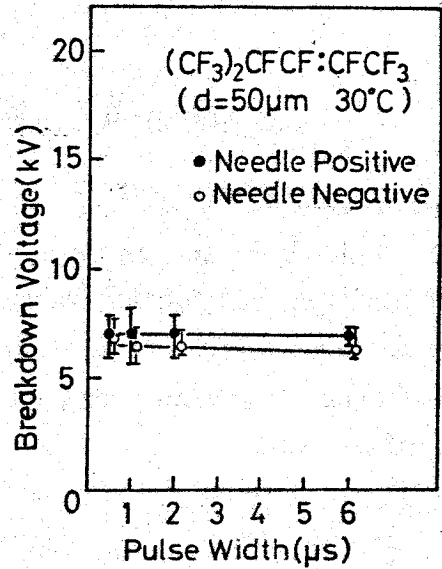
から、負針の破壊電圧は、電極間隔の短い所では、正針の破壊電圧と殆ど同じであるが、電極間隔が長くなると、負針の方が正針よりも低くなって来る。このような極性効果は、炭化水素液体の場合と全く違っている。一般に炭化水素液体に於いては、正針の破壊電圧の方が、負針の場合よりも低い、これは、空間電荷と正ストリーマー進展によって説明されている。これらの事は、フッ化炭素液体の破壊機構が、炭化水素液体の破壊機構と完全には同じでないという事を示している。しかし、この違いの原因は、現在のところ不明である。それ故、その原因を究明する事は、今後に残された課題である。



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^{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次の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。

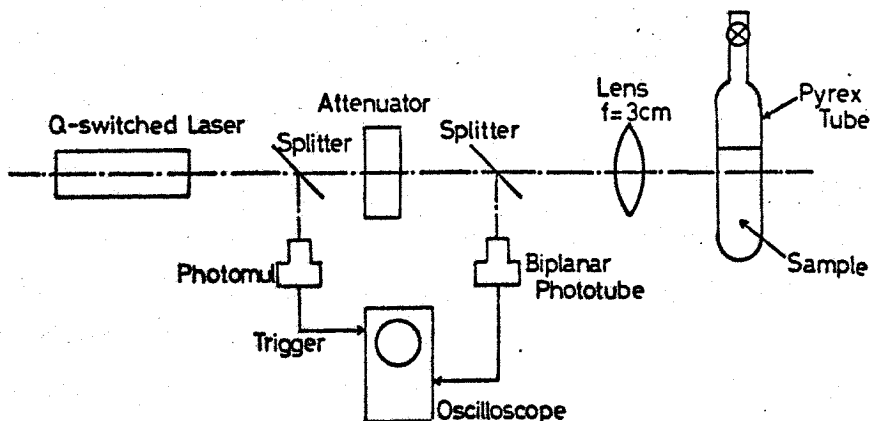
- i) 電極表面のコントロールできない小突起からの電子注入による気泡形成
- ii) 電極とバルク間の空間電荷による電界の歪み。

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 $\lambda = 1.06 \mu\text{m}$ 、パルス半値幅 $\tau = 40 \text{ n sec}$)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($\lambda = 0.6943 \mu\text{m}$ 、 $\tau = 20 \text{ n sec}$)である。これらから発振されたレーザー光を、焦点距離 $f = 3 \text{ cm}$ のレンズで、バイレックス管(内径 $23 \text{ mm} \phi$)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、サーモバイルTRG 107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

レー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。

$$I = \frac{W}{S} \quad (6 \cdot 1)$$

$$E = \left(\frac{I}{C \epsilon_0 \epsilon_\infty} \right)^{1/2} = \left(\frac{I}{\epsilon_0 C n^2} \right)^{1/2} \quad (6 \cdot 2)$$

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（ $3.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ ）、 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（ $\epsilon_\infty = n^2$ ）である。

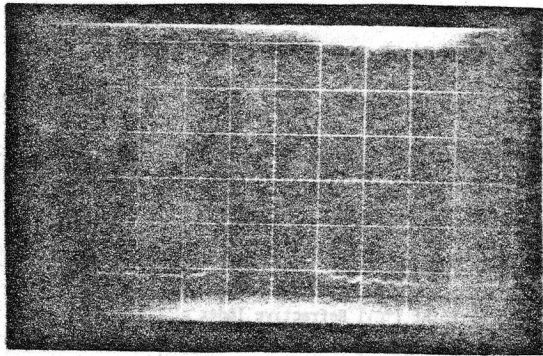
又、試料に入射するレーザー光強度は、レーザー出力を一定にしておいて、硫酸銅溶液のフィルターの濃度を变化させる事によってコントロールされ、そして、バイプラナー光電管でモニターした。第6・2図に、バイプラナー光電管でモニターされたレーザー光波形を示す。

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 mmのバ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。試料を入れたバ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、前章之に述べた 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。

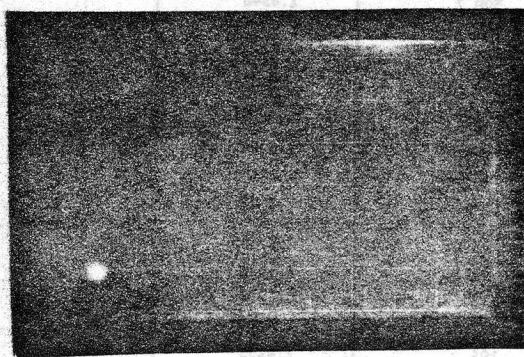
Voltage (0.1 V/div.)



Time (20 nsec/div.)

(a) Ruby Laser

Voltage (0.1 V/div.)



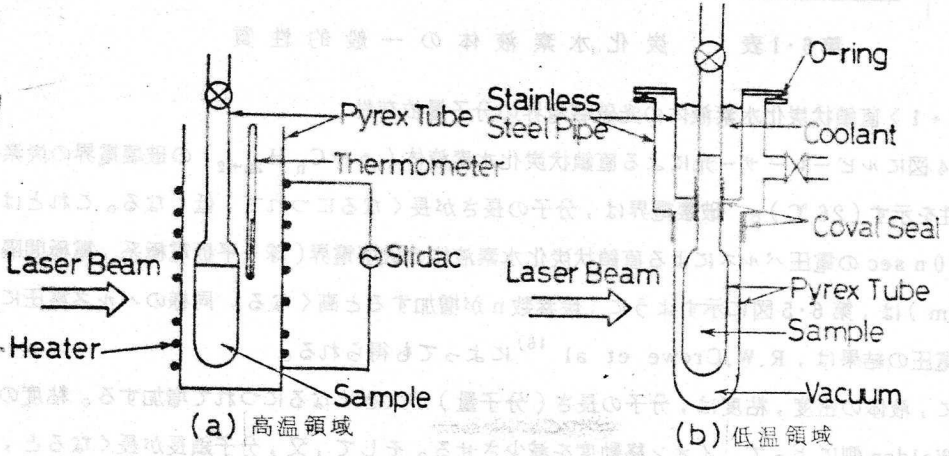
Time (20 nsec/div.)

(b) Nd-Glass Laser

- (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結させ、 10^{-8} 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・2図

レーザー光波形



(a) 高温領域

(b) 低温領域

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。

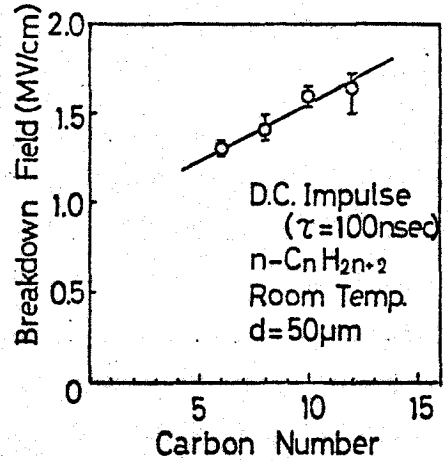
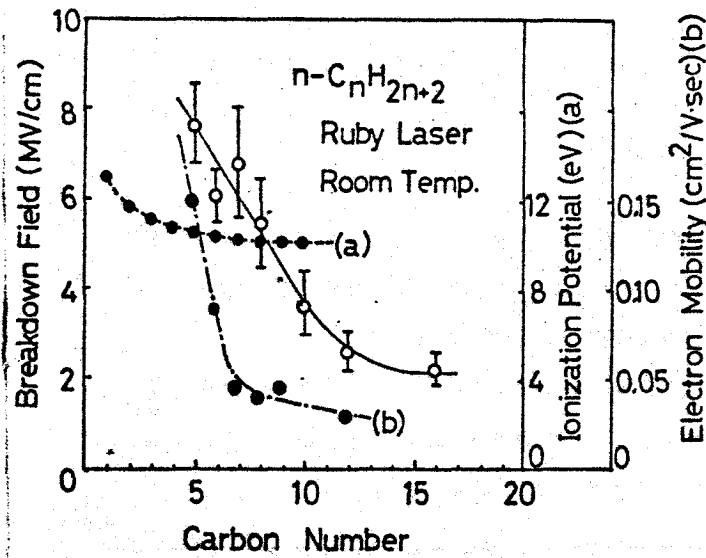
Liquid	Melting Point (°C)	Boiling Point (°C)	Refractive Index n_D^{25}
n-Pentane	-127.7	36.07	1.35309
n-Hexane	-95.3	68.7	1.37034
n-Heptane	-90.6	98.4	1.38522
n-Octane	-56.8	125.7	1.39321
n-Decane	-29.7	174.1	1.40771
n-Dodecane	-9.6	216.3	1.4175
n-Hexadecane	18.2	286.8	1.4308
n-Eicosane	36.8	309.7	1.4346
1-Methylpentane	-153.7	60.3	1.36866
3-Methylpentane	-118	63.3	1.37197
2,2-Dimethylbutane	-99.9	49.7	1.36413
1,3-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
Toluene	-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°C)。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、100 n sec の電圧パルスによる直鎖状炭化水素液体の破壊電界 (球-平板電極系、電極間隔 $d = 50 \mu m$) 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¹⁴⁾
(a) 直鎖状炭化水素液体の電離ポテンシャル
(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

$$m \frac{dv}{dt} + m \nu_m v = e E_0 e^{j\omega t} \quad (6 \cdot 3)$$

$$\therefore v = \frac{-e E_0}{m(j\omega + \nu_m)} \quad (6 \cdot 4)$$

故に、単位時間に電子が電界から得るエネルギーは

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

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

$$\frac{d\mathcal{E}}{dt} = \frac{e^2 E_0^2}{m} \cdot \frac{\nu_m}{\omega^2} \quad (6.6)$$

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。

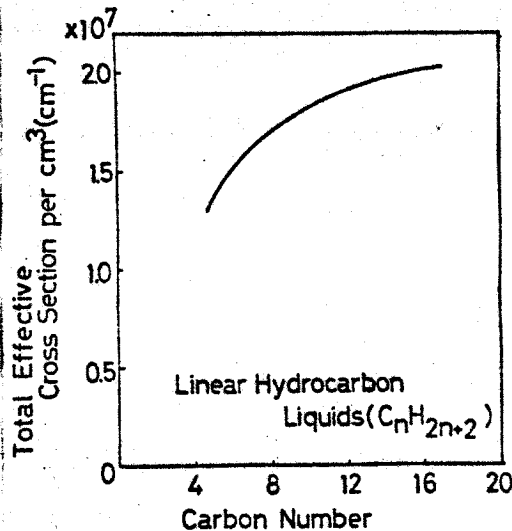
今、第2章で述べた、I. Adamczewski²⁰⁾の方法によって、直鎖状炭化水素液体 ($n-C_nH_{2n+2}$) の単位体積当たりの電子と分子との全実効衝突断面積 S を計算すると〔(2.42)式〕、第6.2表のようになり、これを炭素数 n の関数として示すと、第6.6図のようになる。

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 ⁷ cm ⁻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 (C₁₂H₂₆) 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 100 n sec 電圧パルスによる n-dodecane の破壊電界 (球-平板電極系, d = 50 μm) 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。

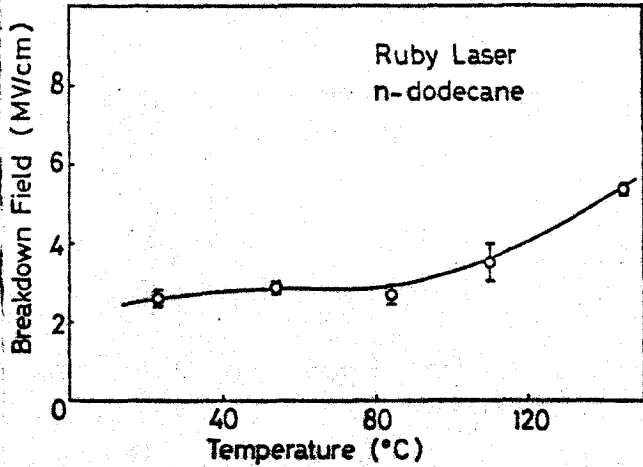
しかしながら、レーザー光による気体の破壊強度が液体自身のそれよりも高いと考えられるので、レーザー光による液体の破壊の場合、気泡の形成は重要ではないと考えられる。それ故高温での密度の減少が重要な役割を果たしているのかもしれない。

今、I.Adamczewski²⁰⁾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

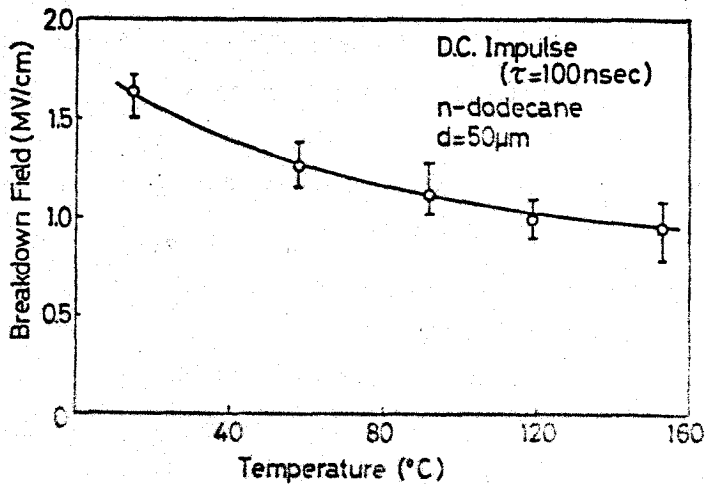
$$\rho = \frac{14.026n + 2.01626}{15.6(n + 2.27) \left(1 + \frac{0.0194}{n + 8} t \right)}$$

[g/cm³] (6・7)

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、

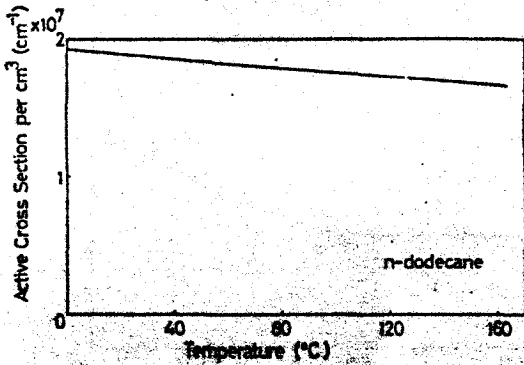


第6・7図 ルビーレーザー光による n-dodecane の破壊電界の温度依存性

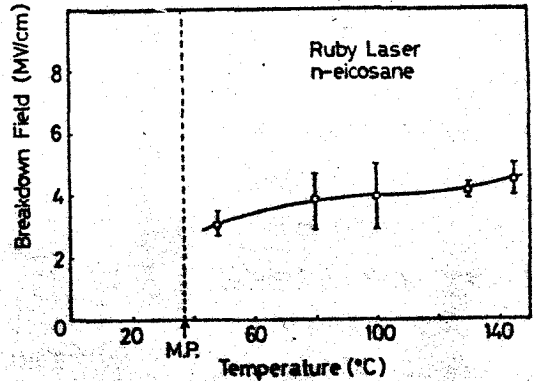


第6・8図 100 n sec 電圧パルスによる n-dodecane の破壊電界の温度依存性

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。このことから、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-methylpentane, 2,2-dimethylbutane, 2,3-dimethylbutane 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 ($n-C_nH_{2n+1}\cdot OH$) 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⁾。

<6・3・5> 環状炭化水素液体の光破壊電界

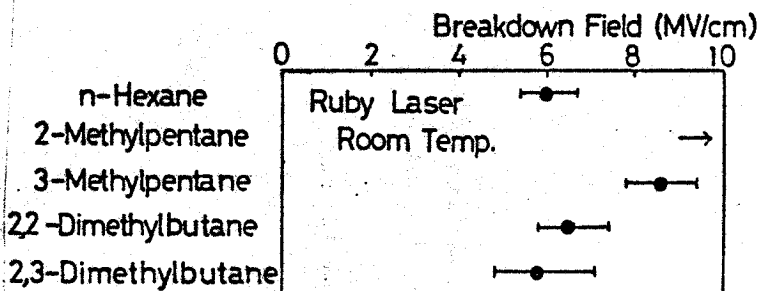
第6・13図に、cyclohexane (C₆H₁₂)を含めた、芳香族炭化水素液体のルビーレーザー光による破壊電界を示す。cyclohexaneを除いて(cyclohexaneの光破壊電界はn-hexaneの光破壊電界に近い)、芳香族炭化

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。

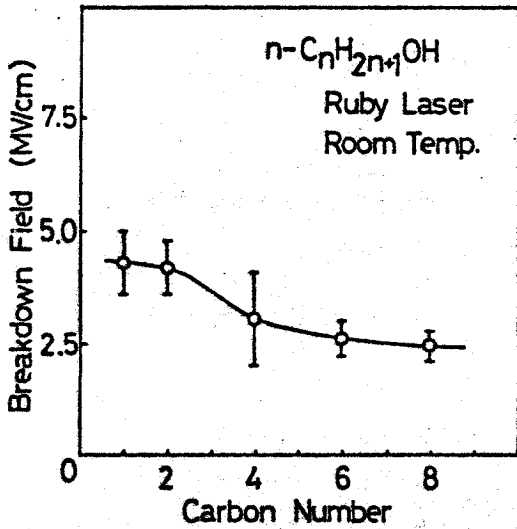
次に、環状飽和炭化水素液体(C_nH_{2n})のルビーレーザー光による破壊電界の炭素数n依存性を、直鎖状飽和炭化水素液体(C_nH_{2n+2})と一緒に第6・14図に示した。直鎖状の場合と同様に、環状の破壊電界は、nが増えると低くなるが、直鎖状に比べてやや低いか又は同じ程度である。

Liquid	Molecular Structure
n-Hexane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
2-Methylpentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
3-Methylpentane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,2-Dimethylbutane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
2,3-Dimethylbutane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$

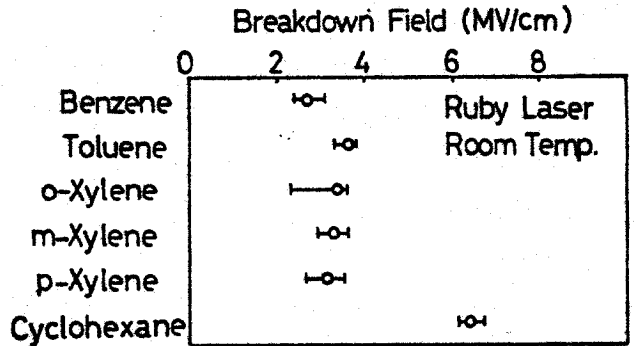
第6・3表 C₆H₁₄の化学式を持った5種の液体の分子構造



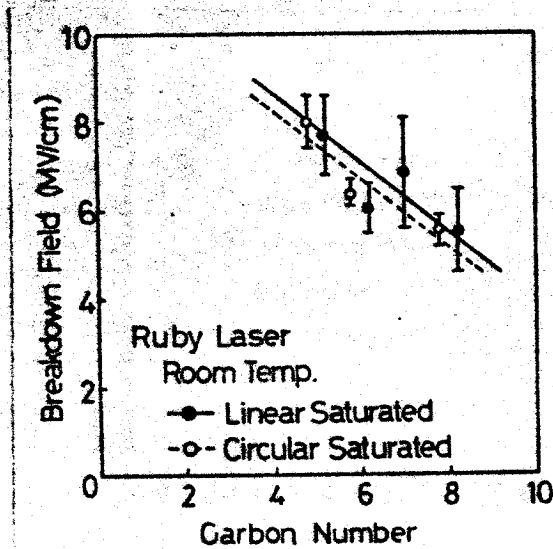
第6・11図 C₆H₁₄の化学式をもった5種の液体のルビーレーザー光による破壊電界



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



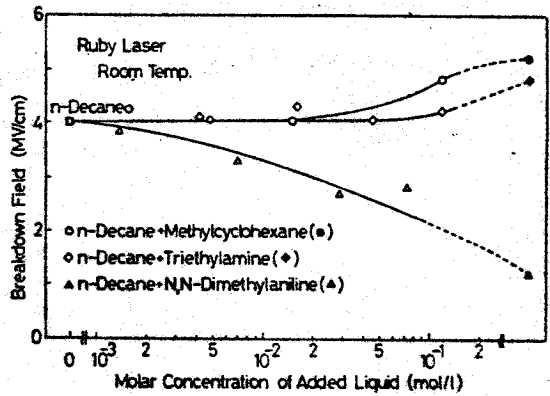
第6・14図 環状飽和炭化水素液体のルビーレーザー光による破壊電界

<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 (methyl cyclohexane, 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-dimethylaniline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



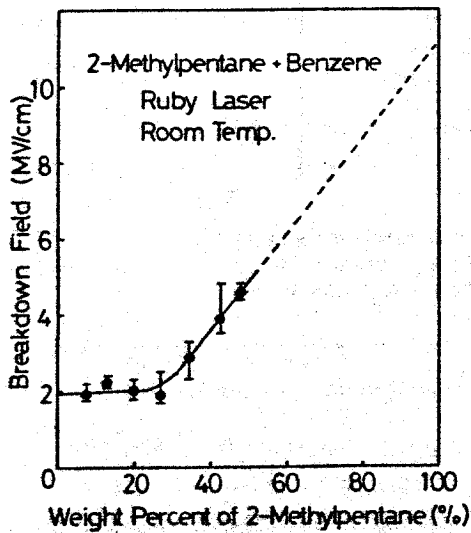
第6・15図 n-decaneに種々の液体を加えて行った時のルビーレーザー光による破壊電界の添加液体のモル濃度依存性

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。

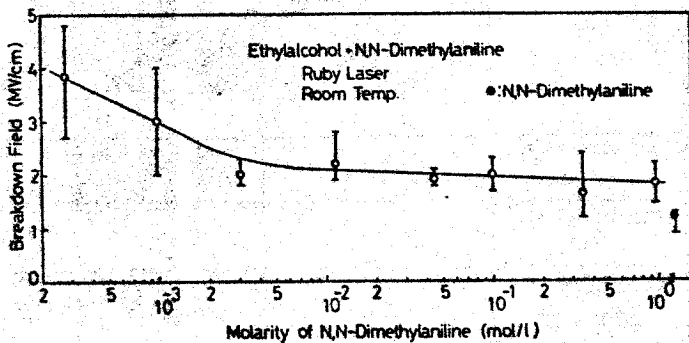
	Methylcyclohexane	Triethylamine	N,N-Dimethylaniline
Molecular Structure	<chem>CC1CCCCC1</chem>	<chem>CCN(CC)CC</chem>	<chem>CN(C)c1ccccc1</chem>
Melting Point (°C)	-126.34	-114.5	2.45
Boiling Point (°C)	101.05	89.35	193.5
Refractive Index n_D^{25}	1.42321	1.4010	1.5587
Ionization Potential (eV)	9.85	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で、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



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

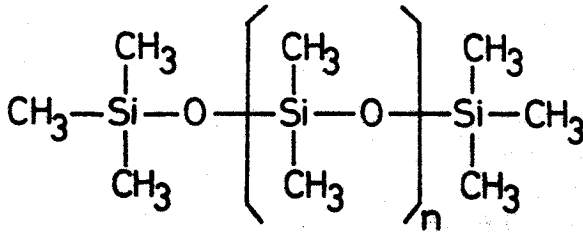
以上より、ベンゼン環を持った液体を添加して行った時、破壊電界は下がってくるが、それは、ベンゼン環中の π 電子を初期電子として供給するのに必要なエネルギーは、飽和炭化水素液体の場合に比べてかなり小さい事によると考えられる。

§ 6.4 シリコン油のレーザー光による絶縁破壊の実験結果及び検討

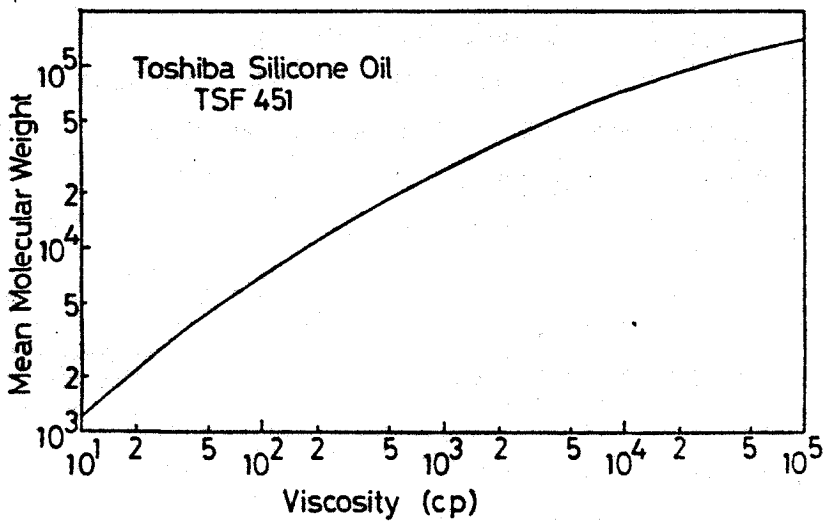
シリコン油は、優れた電気絶縁特性を持ち、かつ耐熱、耐寒性にすぐれ、引火点が高く、熱伝導率も大きく、化学的に安定であるので、電気機器の冷却絶縁用液体として利用されている。例えば、新幹線車両トランスの絶縁油として使用されているのを始め、コンデンサー油、ケーブル油などの耐熱絶縁油として広く利用されている。ここでは、このシリコン油を用いて絶縁破壊実験を

行なった。

用いたシリコン油は、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、シリコン油の粘度と平均分子量の関係を第 6・19 図に示す²⁸⁾。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²⁸⁾。



第 6・18 図 dimethyl silicone oil の構造式



第 6・19 図 シリコン油の粘度と平均分子量の関係²⁸⁾

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

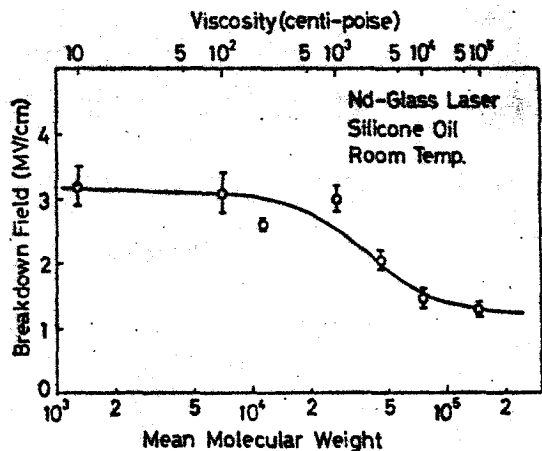
第6・5表 dimethyl silicone oil TSF 451の
一般的性質²³⁾

<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°C)でのガラスレーザー光によるシリコ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 dE/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。

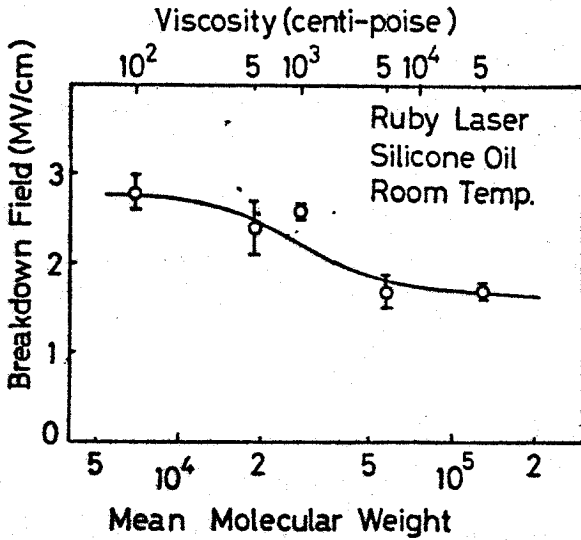
又、第6・22図に、シリコン油(10 cp)のガラスレーザー光破壊の破壊確率を光電界の関数として示しておいた。

第6・23図に6 μ sec電圧パルスによるシリコン油の絶縁破壊電界(球-平板電極系 $d=100\mu\text{m}$)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.Lewis²⁴⁾

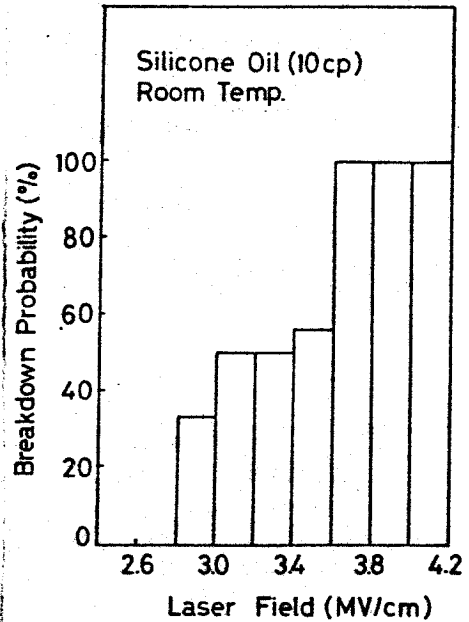


第6・20図 ガラスレーザー光によるシリコン油の
破壊電界の平均分子量依存性

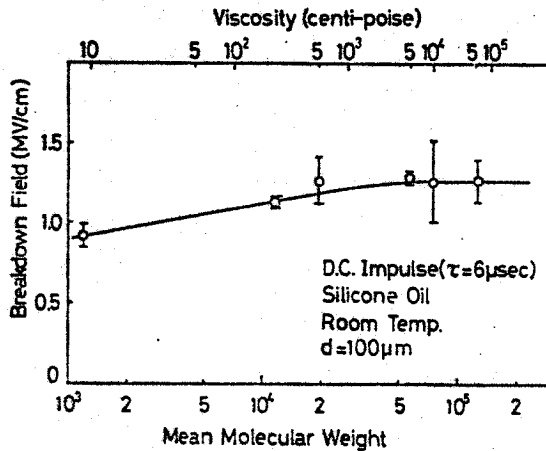
の(1)(2)によって説明されると考えられる。



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ン油(10 cp)の破壊確率のレーザー光電界依存性

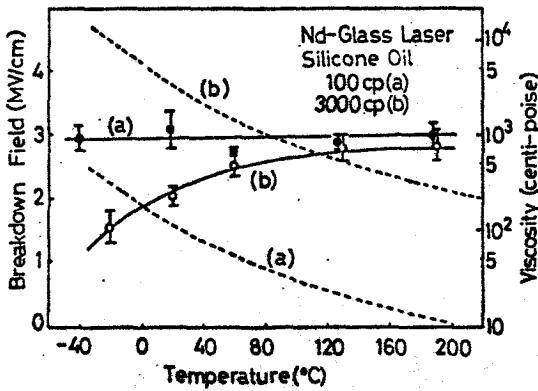


第6・23図 6 μsec 電圧パルスによるシリコン油の破壊電界の平均分子量依存性

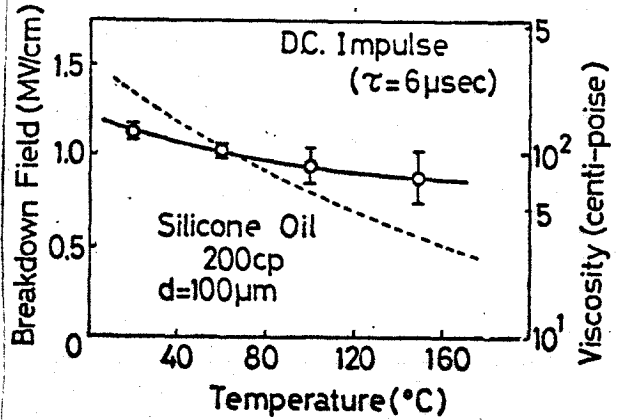
<6・4・2> 光破壊電界の温度依存性

第6・24図にガラスレーザー光によるシリコン油100 cpと3000 cpの破壊電界の温度依存性を示す。100 cpのシリコ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ン油の破壊電界の温度依存性
(a) 100 cp, (b) 3000 cp
.....: シリコン油の粘度の温度依存性²⁸⁾



第 6・25 図 6 μ sec 電圧パルスによるシリコン油 (200 cp) の破壊電界の温度依存性 ($d=100 \mu\text{m}$): 粘度の温度依存性²⁸⁾

又、6 μ sec 電圧パルスによるシリコン油 200 cp の破壊電界の温度依存性 ($d=100 \mu\text{m}$) 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ン油の誘起電荷を測定した。レーザー光をバイレックス管中の、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 ($d=1.9 \text{ mm}$) 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 $E = +9.4 \text{ KV/cm}$ 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。

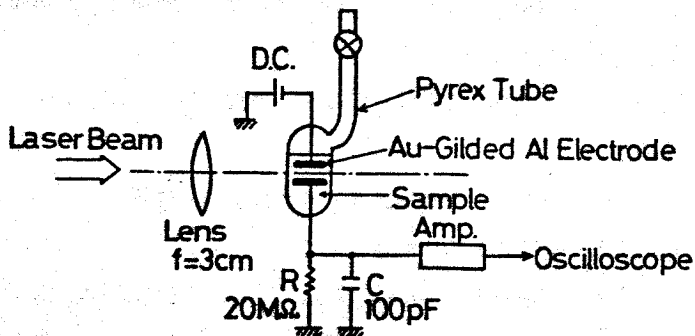
もし、電子が、シリコン油の分子自身か不純物からレーザー光の多光子吸収によって伝導状態に励起されると、“ポジティブ”の誘起電荷信号が現われるものと思われる。それ故に、観測された“ネガティブ”誘起電荷信号は、キャリア移動によるものではなく、温度効果によるものであると思われる。

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。

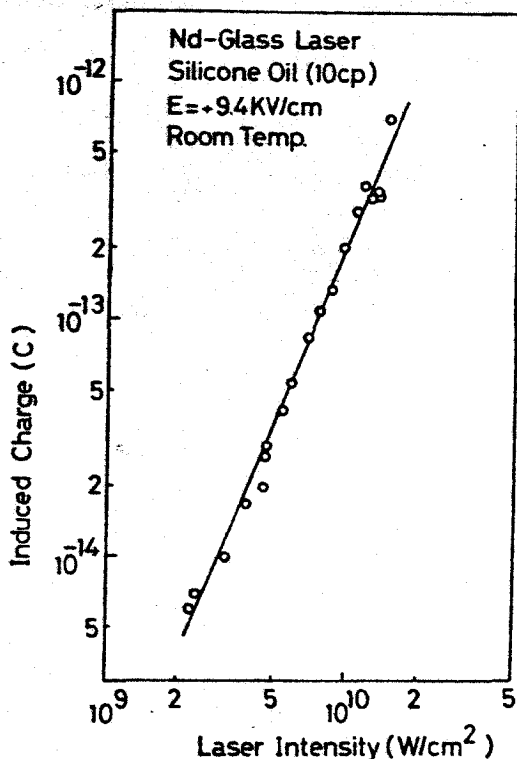
§ 6・5 結 言

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、そしてシリコン油のレーザー光による破壊電界は、



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

- 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ってくる。
 - 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.BecheI and N.Bloembergen; Phys. Rev. B vol.15 (1977) p.4039
- 6) A.Schmid, P.Kelly and P.Brühmlich; 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.Schmidt; 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。

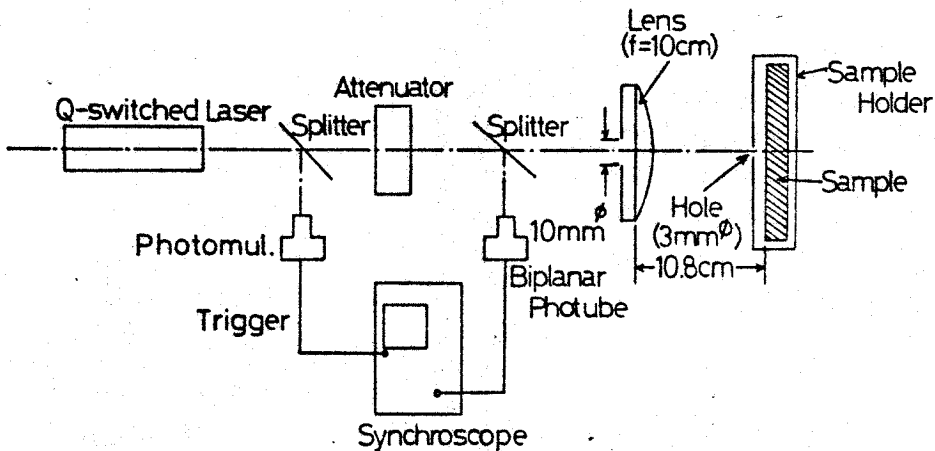
固体の表面破壊の研究は1964年以来活発に行なわれていて^{1)~6)}、その表面破壊も、物質内部の場合と同様に電子雪崩破壊による事が確かめられ、その過程は統計的な振る舞いをする事が指摘されている²⁾。一般に表面破壊は、内部に比べ低いレーザー出力で発生し、しかも照射入口よりも出口表面の方が閾値が低く、又、表面破壊状態も異なっている⁷⁾。このような観測結果に対し、Fresnel 反射の効果を提案している研究もある³⁾⁴⁾。更に、N. Bloembergen⁶⁾は、表面の微小なクラックや小孔、傷、くぼみなどがレーザー光電界強度を強める原因になり、表面破壊閾値を低下させる可能性のある事を指摘している。

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 ($\tau=20 \text{ nsec}$, $\lambda=0.6943 \mu\text{m}$)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 $1.02 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 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 3 mm^{ϕ}) のついたアクリル製のホルダーの中に入れ、マイクロメーターヘッドで上下、左右に動かした。

用いた試料は、堀場製作所製 KCl 単結晶 ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}^t$)、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 ($60 \text{ mm}^{\phi} \times 8 \text{ mm}^t$) 及び応用光研製表面研磨結晶石英、熔融石英板 ($10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}^t$) である。

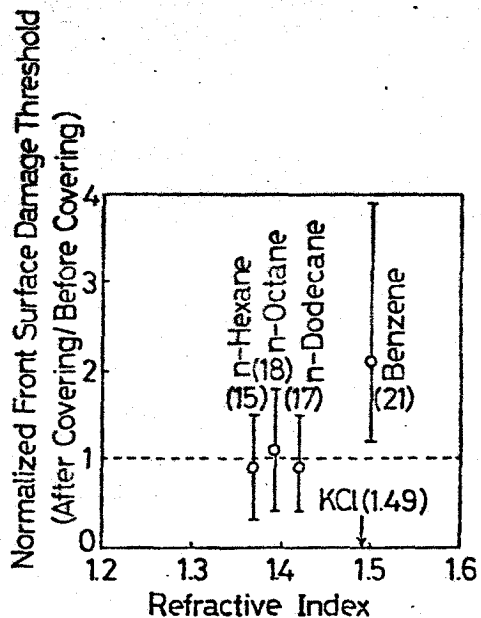
又、表面破壊痕跡は、光学顕微鏡又は、走査電子顕微鏡で観察した。

§ 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、 $0.25 \mu\text{m}$ 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 ($\sim 0.4 \text{ MV/cm}$) 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。

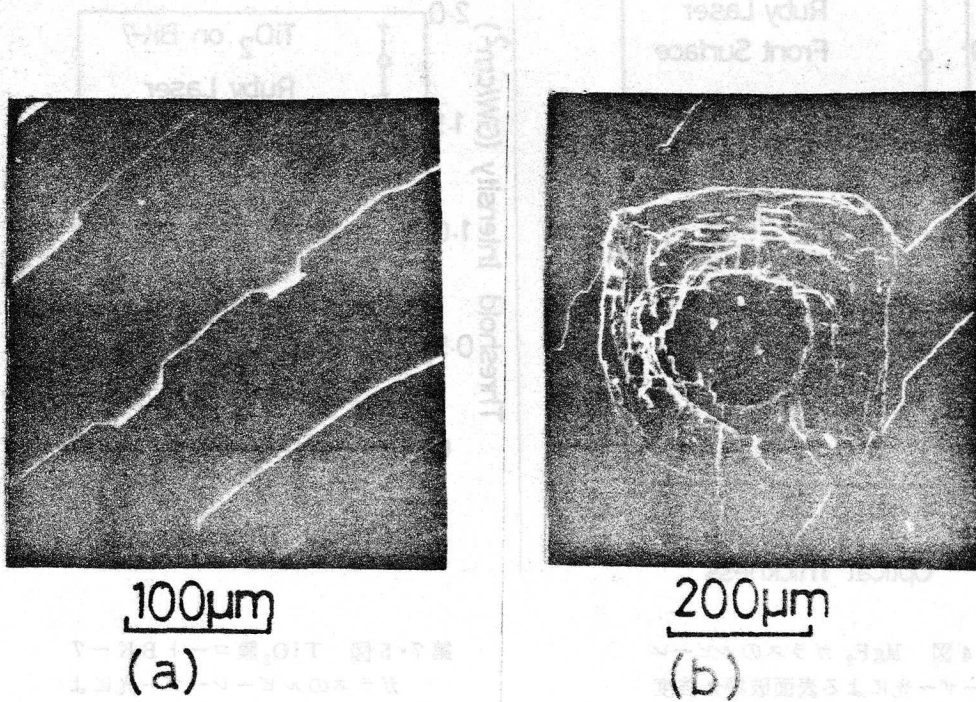
第7.2図 液体膜を作った KCl のルビーレーザー光による表面破壊電界の使用液体の屈折率依存性 (液体膜を作る前の KCl の表面破壊電界 $\sim 0.4 \text{ MV/cm}$ でノーマライズされている) () 内の数字は、実験数を示す。



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. Bloembergen⁵⁾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。

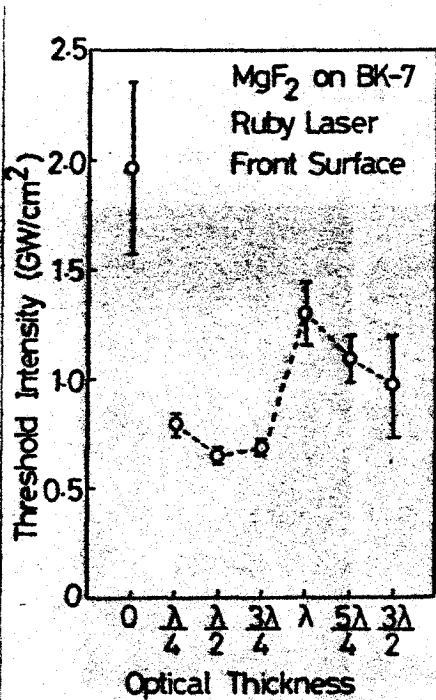
この様に、大出力レーザーシステム中の光学素子は、表面破壊耐力を向上させる為に表面のクラックやくぼみ、小孔などを極力抑えねばならない。又、繰り返し速度の大きなレーザーパルス

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。

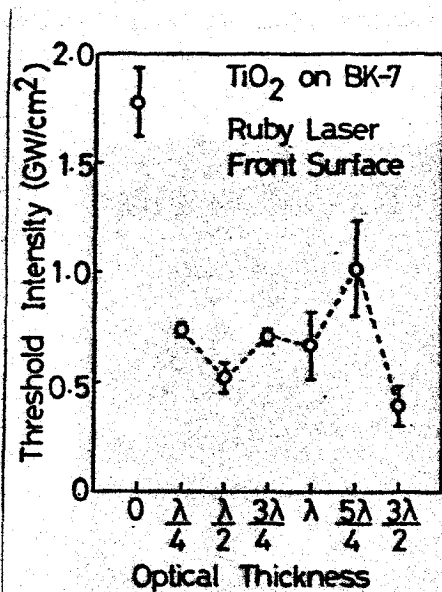
<7.3.2> 誘電体膜コートBK-7ガラスの表面破壊

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BK-7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 ($\lambda=6943\text{\AA}$)

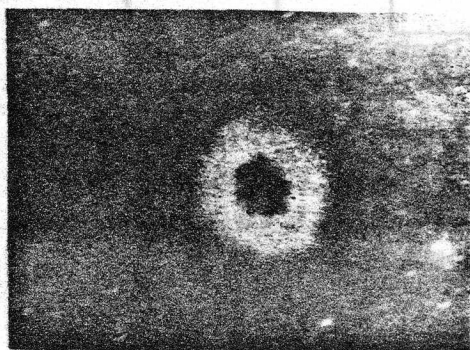


第7.5図 TiO_2 膜コートBK-7ガラスのルビーレーザー光による表面破壊光強度の膜厚依存性

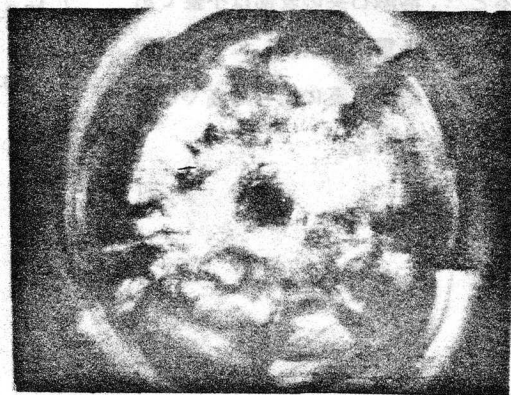
MgF_2 の場合、 λ の周期性が、又、 TiO_2 膜の場合は $\lambda/2$ の周期性があるようであるが、はっきりした事はいえない。B.E.Newman et al⁶⁾ は、 TiO_2 ; MgF_2 ; SiO_2 ; ZrO_2 の薄膜を用い

て30 pico 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。



500 μm



100 μm

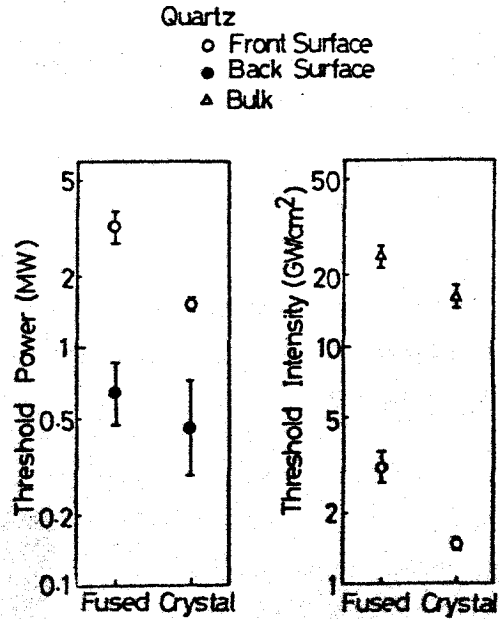
第7・6図 $\lambda/4$ MgF_2 コートガラスの前表面破壊の痕跡の光学顕微鏡写真

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、結晶石英と熔融石英を用いて、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、熔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熔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⁾、熔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 熔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) MgF₂膜、TiO₂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) 熔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 以下の場合には, 正針破壊電圧が負針の場合よりも低く, 逆に, ~ 200 n sec 以上の場合には, 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 n sec 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 n sec 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

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) — 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) — 側鎖付炭化水素液体 —
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)—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)—不平等電界に於ける破壊遅れ等について—
 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(Ⅲ)
 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)—不平等電界での破壊電圧の極性効果等について—
 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(Ⅲ)
 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(Ⅳ)
 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