



Title	絶縁性高分子の電荷輸送過程に関する研究
Author(s)	京兼, 純
Citation	大阪大学, 1983, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33650
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	京	兼	純
学位の種類	工	学	博
学位記番号	第	6218	号
学位授与の日付	昭和	58年	11月 26日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	絶縁性高分子の電荷輸送過程に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 犬石 嘉雄		
	教授 木下 仁志	教授 藤井 克彦	教授 山中千代衛
	教授 鈴木 肥	教授 横山 昌弘	教授 中井 貞雄
	教授 黒田 英三	教授 三川 禮	教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は絶縁性高分子の電荷輸送過程を解明するために行ってきました研究の成果をまとめたものである。以下順を追って各章ごとの内容の概要を述べる。

第1章 序論

本章では高分子絶縁材料の電荷移動機構とその評価について、本研究に関連する事項を中心に歴史的背景と工学において重要な意味を持つことを述べ、さらに本論文の内容が高分子絶縁材料に関する諸研究に対し、どのような位置づけにあり、どのような意義があるかを明らかにしている。

第2章 高分子フィルムの電子線パルス照射によるキャリア生成と誘起伝導

本章では100ナノ秒の電子線パルス装置を用いて、ポリエチレン(PE)の誘起電荷測定を行っている。電子線誘起電荷波形には、早い成分 Q_f と遅い成分 Q_s が存在することが明らかになっている。早い成分と遅い成分との比 Q_f/Q_s は、結晶化度に依存し、温度依存性が Q_f ではなく、 Q_s で著しくあることから、早い成分はPEの結晶部でのキャリアの動きに、遅い成分は非晶質部での動きに対応していることがわかっている。

第3章 ポリエチレン、ポリスチレンの高電界における電荷輸送過程

本章ではPEの非晶質部を走行する遅いキャリアに着目し、その誘起波形をScher-Montroll法で解析し、さらにポリスチレン(PS)に対し同様な解釈を試み、合わせて各々のキャリア移動機構について論じている。結果として、PE、PSでの移動度が求められ、PEでは $5.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (電子) : $3.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (正孔)が、PSでは $3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (電子) : $1.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ (正孔)が得られている。

第4章 電荷減衰法によるポリエチレンの表面電荷の解析

本章ではPEにコロナ帯電をせしめ、表面にたい積される電荷の減衰が0.1秒以上の時間域で測定できる装置の開発を行っている。本装置を用いることによって電荷減衰に帯電時間依存性があることがわかっている。短時間帯電では電荷が沿面方向とバルク方向へ移動し、また10秒以上長時間帯電では電荷がバルクのみを移動していくことが明らかとなっている。

第5章 ポリエチレン、ポリスチレン中の電荷移動過程に及ぼすハロゲン原子の影響

本章ではPE、PSにハロゲン原子（ヨウ素、臭素）をしみこませ、電子状態と電荷移動過程および絶縁破壊に与える影響を考察している。

第6章 炭化水素単結晶の電気的性質

本章ではPEの結晶部での電荷移動機構を解明する目的で、単純化されたモデル物質として直鎖状高炭化水素単結晶であるヘキサトリアコントン（ $C_{36}H_{74}$ ）を取り上げ、電気的測定を行っている。電流-電圧特性などから導かれる伝導機構はショットキー効果によって支配され、また絶縁破壊特性はPEの結晶部を反映した結果となっていることがわかっている。

第7章 残留電圧特性とその数値解析

本章では工学的応用の観点から、新しく残留電圧特性を利用した実ケーブルでの劣化診断の可能性を検討している。残留電圧は無接触連続測定法で評価し、さらに電圧発生の機構をミクロな立場から考察するため、数値解析を行っている。こうした議論から残留電圧測定法が実ケーブルでの劣化診断に有効であることがわかっている。

第8章 結論

本章では絶縁性高分子材料の電荷輸送に関する第2章から第7章までの研究結果を総括し、本論文の結論としている。

論文の審査結果の要旨

最近の送電々圧の超高圧化にともなう絶縁体積の増大やサブミクロン半導体素子の素子間絶縁等の諸問題を解決するためには合成高分子材料などの電気絶縁材料中の電子輸送過程や絶縁破壊機構を基礎的に解明し、これら材料の本質的破壊電界を向上することが強く要請されている。

本論文はこのような背景の下に100ナノ秒電子ビーム誘起電導、表面電荷減衰法などの方法によって実用高分子材料やヘキサトリアコントン単結晶中の高電界電子輸送と絶縁破壊を基礎的に究明したもので多くの新知見を得ているが主なものを要約すると、

- (i) ポリエチレン薄膜の100ナノ秒電子ビーム誘起電導で誘起電荷波形の解析からそれが結晶部分中の電子移動による速い成分 Q_f と非晶質部中の電子移動による遅い成分 Q_s に分解できることを見出し、前者は温度によってあまり変化しないが後者は0.3eV程度の活性化エネルギーを持つ熱活性化型であることを明らかにした。 Q_s の誘起電荷波形に非晶質中の電子輸送理論（Scher-Montroll）

を適用してキャリア走行時間求め、それが電界に逆比例することから電子・正孔移動度とその活性化エネルギーを決定している。また同様の手法でポリスチレン中の電子・正孔移動度とその活性化エネルギーを求めている。

- (ii) ポリエチレン、ポリスチレン等にヨウ素、臭素等のハロゲンを添加したものの電子輸送過程を同様な方法で追求した。その結果ハロゲン添加によってポリエチレン非晶部中の電子・正孔移動度は約2桁程度増加し、活性化エネルギーも減少するが、ポリスチレンではハロゲン添加のキャリア移動度に対する影響の少ないことを見出している。さらにこれはπ電子を持たないポリエチレン非晶部の高分子鎖間のポッピング伝導がハロゲン原子の存在で容易になるが、はじめから電子波動関数の広がりの大きいπ電子を持ったポリスチレンでは移動度が大きく、ハロゲン添加の影響が少ないことを推論している。
- (iii) コロナ放電による高分子膜表面の堆積電荷の時間的減衰からキャリア移動度を求める在来の方法の誤差の原因をレスポンスの速い(1秒)系を用いることによって追求しそれが堆積電荷の表面上の横方向拡散と表面から内部へ浸入するために要する時間遅れによるることを明らかにしている。
- (iv) 高分子中の電子輸送過程を究明する目的で直鎖状長分子ヘキサトリアコタン($C_{36}H_{74}$)単結晶を作成し電気伝導や絶縁破壊等を調べた。その結果、電子伝導が空間電荷制限型でなく電極からのショットキ放出によって支配されていることを見出し、またその絶縁破壊が電子なだれ機構によることを結論している。

以上のように本論文は電気絶縁工学上重要な多くの新知見を含み電気工学に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。