ポリフッ化ビニリデンの高温領域における 絶縁破壊とその数値計算による解析

正 員 匹 田 政 幸 (名古屋大)

正 員 長 尾 雅 行 (豊橋技科大)

正 員 沢 五 郎 (三 重 大)

正 員 家 田 正 之 (名古屋大)

1. ま え が き

ポリフッ化ビニリデン (PVF₂) は、スピーカ、ヘッドホン、マイクロホンなどの電気音響変換器や超音波変換器における圧電材料⁽¹⁾⁽²⁾として、また赤外線検出器における焦電材料^{(3)~(5)}として有機高分子材料の特長を生かした用途の開発が期待され、既にその一部は実用化されている。また、最近 PVF₂ はその高い誘電率から高エネルギー密度コンデンサ材料としても注目されている⁽⁶⁾。このような電気・電子工学的応用の拡大に伴って、その圧電性⁽¹⁾⁽²⁾、焦電性^{(3)~(5)} および誘電特性⁽⁷⁾は多くの研究者によって調べられている。しかしながら、これらの諸特性を有効に応用するためには必要である電気絶縁特性については不明の点が多く、特に絶縁破壊特性に関してはほとんど報告されていない。

筆者らは、PVF₂ の室温から 150℃ までの温度領域における絶縁破壊特性を調べ、50℃ 以上の高温領域における絶縁破壊機構について検討してきた。更に、高電界電気伝導機構としてイオン伝導を考えた場合に

ついて、絶縁破壊の理論値と実測値との比較からイオン伝導のパラメータの評価を行なってきた。これらの一部は既に別に報告した⁽⁸⁾。本論文では、まず PVF₂ の絶縁破壊特性の概略を述べ、絶縁破壊特性からのイオン伝導のパラメータの評価について述べた後、PVF₂ の高温領域における絶縁破壊の強さに及ぼすイオン伝導の各パラメータの影響について明らかにした。また熱解離に対する電界の影響として、Poole-Frenkel 効果を考慮に入れたイオン伝導の場合についても同様な検討を行なった。

2. 絶 縁 破 壊 特 性

絶縁破壊特性については一部を既に報告したが⁽⁸⁾、本論文の説明に必要な供試材料、実験方法および実験結果の概要を以下に述べる。

PVF₂ は (CH₂-CF₂)_n の分子式をもつ結晶性高分子である。その結晶構造には、大別して α 形および β 形結晶の 2 種類がある⁽⁹⁾。 β 形結晶は一軸延伸により得られ、この形の結晶を含むフィルムから作られたエレクトレットが圧電性を示す⁽¹⁰⁾。また β 形結晶は、主鎖が平面ジグザグ構造を成して極性基 CF の大きな双極子モーメントが同一方向を向いた極性結晶であり、その格子定数は、 $a=8.58\text{Å}$ 、 $b=4.91\text{Å}$ および $c=2.56\text{Å}$ である。一方、 α 形結晶は主鎖がらせん状に連なって双極子が互いに打ち消し合った無極性結晶であり、その格子定数は $a=4.96\text{Å}$ 、 $b=9.64\text{Å}$ および $c=4.62\text{Å}$ である。供試材料は、 α 形および β 形結晶の両者を含む二軸延伸ポリフッ化ビニリデン (クレハ KF フィルム) である。その結晶化度は約 50%

Dielectric Breakdown of Poly (Vinylidene-Fluoride) in High Temperature Region and its Analysis by Numerical Calculation. By Masayuki Hikita, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University), Masayuki Nagao, Member (Department of Electrical and Electronic Engineering, Toyohashi University of Technology), Goro Sawa, Member (Department of Electronic Engineering, Mie University) & Masayuki Ieda, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University).

匹田政幸：正員，名古屋大学大学院工学研究科博士課程

長尾雅行：正員，豊橋技術科学大学工学部電気・電子工学系講師

沢 五郎：正員，三重大学工学部電子工学科教授

家田正之：正員，名古屋大学工学部電気工学科教授

第1図 絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 1. Temperature dependence of electric strength.

であり、厚さ d は約 $12\mu\text{m}$ および約 $25\mu\text{m}$ である。試料を黄銅製の球-平板電極系にはさみ、それを所定の温度に保たれたシリコン油（信越化学 KF-965, 100cs）に浸せきした。浸せき5分後に各種の電界上昇率 α の正極性の直線状上昇電圧を印加し、絶縁破壊値の測定を行なった。

絶縁破壊特性には次の特徴が見られる。厚さ約 $12\mu\text{m}$ の PVF₂ フィルムの絶縁破壊の強さ (F_B) は、室温付近で 8MV/cm 以上の非常に高い値を示すが、 50°C 以上では温度と共に低下し、 150°C では約 5MV/cm となる(第1図)。本実験の電界上昇率の範囲 ($\alpha = 0.08 \sim 0.8\text{MV/cm}\cdot\text{s}$) では、室温における F_B は α に依存しないが、 50°C 以上では F_B は α の増加と共に上昇する(第2図)。 F_B は室温では厚さの増加と共に低下するが、 50°C 以上では厚さ依存性がなくなる(第3図)。

F_B の温度依存性により、温度領域は室温 $\sim 50^\circ\text{C}$ と $50 \sim 150^\circ\text{C}$ に分けられる。 F_B が温度に依存しない低温側の温度領域における絶縁破壊機構は、電子的破壊過程⁽¹¹⁾が考えられるが、本論文ではこれ以上深く議論せず、以下 50°C 以上の温度領域の F_B について検討する。

温度の上昇と共に F_B が低下する絶縁破壊機構としては、純熱破壊過程、電気-機械的破壊過程および無定形物質に対する Fröhlich の電子熱破壊過程⁽¹¹⁾があ

第2図 絶縁破壊の強さと電界上昇率の関係

Fig. 2. Relation between electric strength and rising rate of applied electric field.

第3図 絶縁破壊の強さの厚さ依存性

Fig. 3. Thickness dependence of electric strength.

る。これらのうち電気-機械的破壊過程⁽¹²⁾による F_B の理論計算値は、 20°C から 100°C の温度範囲におけるヤング率 $0.8 \sim 1.9 \times 10^{-9}\text{N/m}^2$ および比誘電率 9.4

～13.8 から評価すると 32～15MV/cm となった。この値は測定値に比べ 3～4 倍高い。次に、電界印加時間が電子熱破壊理論における破壊遅れ時間の上限と考えられる $10^{-7} \sim 10^{-8}$ s⁽¹³⁾ よりも非常に大きいにもかかわらず、 F_B が電界上昇率に依存している。従って、これを電子熱破壊で理解することは困難である。以上から、50℃ 以上の温度領域における PVF₂ の絶縁破壊機構としては、純熱破壊過程が支配的であると考えられる。更に、 F_B が厚さに依存しないので、結局 50～150℃ における絶縁破壊はインパルス熱破壊機構によるものと考えられる⁽¹⁴⁾。

純熱破壊の基本式から、熱放散項を無視することによって、次のインパルス熱破壊の基本式が得られる。

$$C_v \frac{dT}{dt} = jF \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C_v : 単位体積あたりの比熱、 j : 電流密度、 t : 時間、 F : 電界、 T : 試料の温度
また、破壊過程中的温度 T と区別するために、周囲温度または初期温度を T_0 とする。

3. 絶縁破壊特性からのイオン伝導のパラメータの評価

<3・1> イオン密度が電界に依存しない場合

F_B が試料厚に依存しないことは、一方では破壊前駆電流がある電界の下では試料厚に依存せずバルクの性質によることを示している。このような性質を示す電気伝導機構のうち、高温を対象としているのでイオン性伝導を仮定することは不合理ではない。まず、イオン密度が電界の影響を受けない場合を考える。このときイオン伝導に対する電流密度 j は次式で与えられる。

$$j = 2qn_0\nu_0\lambda_i \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \sinh\left(\frac{q\lambda_i F}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで、 q : イオンの電荷、 n : イオン密度、 ν_0 : イオン振動数、 $2\lambda_i$: イオンホッピング距離、 U : 電位障壁、 F : 電界、 k : ボルツマン定数

一方、イオン密度は、電界の影響を無視すると

$$n = AN_0^{1/2} \exp\left(-\frac{W}{2kT}\right) \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここで、 A : 定数、 N_0 : イオン解離性物質の密度、 W : 解離エネルギー

で与えられるので、(2)式は

$$j = j_0' \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \sinh \frac{q\lambda_i F}{kT} \quad \dots\dots\dots (4)$$

第4図 種々の j_0 に対する T および j の数値計算例

Fig. 4. Examples of numerically calculated values of T and j for different values of j_0 .

ただし、 $j_0 = 2qA\sqrt{N_0\nu_0}2\lambda_i$ 、 $\phi = U + W/2$ となる。

本実験のように、印加電界が時間と共に直線的に上昇する場合、電界 F は $F = at$ (t : 時間) と表わされるので、(1)式は次のように変形される。

$$\frac{dT}{dF} = \frac{jF}{C_v \alpha} \quad \dots\dots\dots (5)$$

なお PVF₂ の場合、 $C_v = 2.43 \times 10^6$ J/K·m³ である⁽¹⁵⁾。(5)式は一定の α に対してイオン伝導のパラメータ j_0 、 ϕ および $2\lambda_i$ が与えられれば、(4)式を用いて数値計算により解くことができる。Runge-Kutta-Gill 法⁽¹⁶⁾を用いて試料温度 T と電流密度 j を電界の関数として数値計算を行なった。

その結果の一例として、 $\phi = 0.85$ eV、 $2\lambda_i = 9$ Å とし、種々の値の j_0 に対して計算した場合を第4図に示す。同図からわかるように、温度 T は F が上昇しても初期には上昇せず、絶縁破壊電界の近くで急激に上昇する。この急激な温度上昇の形は ϕ に大きく依存し、 ϕ が大きくなるとこの上昇の仕方がより急しゅんとなる。それゆえに ϕ の大きい場合には、絶縁破壊に必要な境界の温度を厳密に規定しなくても絶縁破壊の強さを決定することがきでる。ここでは、便宜上、破壊の境界温度 T_m を PVF₂ の融点 180℃ とし、 T_m に達したときの電界 F を絶縁破壊の強さの理論値とした。

次に、絶縁破壊の強さの理論値をその実測値に一致させることにより、イオン伝導のパラメータの評価を試みた。まず、 $T_0 = 100$ ℃ のときの F_B と α の関係

第5図 種々の $2\lambda_i$ に対する F_B - α 特性の計算例 (Poole-Frenkel 効果を考慮しない場合)

Fig. 5. Examples of calculated values of F_B as a function of α with a parameter of $2\lambda_i$ without Poole-Frenkel effect.

を $2\lambda_i$ をパラメータにして求めた。この計算においては、 ϕ を一定とし各々の $2\lambda_i$ に対して $\alpha=0.2\text{ MV/cm}\cdot\text{s}$ 、 $T_0=100^\circ\text{C}$ のときの計算値が実測値と一致するように j_0 を選んだ。このような計算を幾つかの異なった値の ϕ に対して行なった。

この結果の一例を $\phi=0.9\text{ eV}$ の場合について第5図に示す。同図において、●印は実測値を示す。次に、 F_B の試料の初期温度 T_0 依存性を種々の ϕ に対して計算した。このとき $2\lambda_i$ を一定とし、 j_0 を各々の ϕ に対して前述の場合と同様な方法で変化させて計算を行なった。第6図にその一例として $2\lambda_i=9\text{ \AA}$ のときの結果を示す。第5図、第6図における $\phi=0.9\text{ eV}$ および $2\lambda_i=9\text{ \AA}$ は、結果として実験値と計算曲線が適合する場合のパラメータの値である。以上から、 $2\lambda_i=9\text{ \AA}$ 、 $\phi=0.9\text{ eV}$ および $j_0=1.2\times 10^7\text{ A/m}^2$ のときに実測値と理論値が良く一致することがわかる。

次に、以上の計算により評価したイオン伝導のパラメータの値と実測の導電電流との対応について検討してみる。PVF₂ フィルムにステップ電圧を印加すると電流は長時間にわたって減衰し、また試料間でかなりのばらつきを示した。これらの不確かさのために、電導の測定からパラメータ j_0 、 ϕ および $2\lambda_i$ を評価することは実際には困難であった。理論的には $2\lambda_i$ は(4)式を用いて j - F 特性から得られ、また j_0 は得られ

第6図 種々の ϕ に対する F_B - T_0 特性の計算例 (Poole-Frenkel 効果を考慮しない場合)

Fig. 6. Examples of calculated values of F_B as a function of T_0 with a parameter of ϕ without Poole-Frenkel effect.

た $2\lambda_i$ を用いて $\log j$ - $1/T$ 特性の外そうから求めることができる。しかしながら、 ϕ を決定する $\log j$ - $1/T$ 特性の傾きのわずかな変化によって j_0 は大幅に変化する。

筆者らは、ポリエチレンについて多くの測定者によって得られた導電率を整理すると、pre-exponential factor と活性化エネルギーの間に見かけ上 compensation rule が成立することを報告した⁽¹⁷⁾。このように導電電流の不確かさが大きい場合には、 j_0 と ϕ を独立に比較するよりも一定の温度および電界における電流密度を比較するほうが意味があると考えられる。このような観点から、温度 100°C 、電界 1 MV/cm における電流密度の実測値を、絶縁破壊特性から評価したパラメータ (ϕ , j_0 , $2\lambda_i$) を用いて計算した値と比較してみる。その計算値は $1.7\times 10^{-5}\text{ A/m}^2$ であった。一方、電流密度の実測値は、電圧印加 10 分後で約 $2\times 10^{-4}\text{ A/m}^2$ であり、計算値より一けた大きい。これは今後検討を要する点であるが、現時点においては導電電流よりも電界依存性が小さい吸収電流成分が実測値に含まれているのではないかと考えられる。

〈3・2〉 Poole-Frenkel 効果を考慮した場合 前節ではイオン密度に対する電界の影響を無視したが、ここでは、電界による解離エネルギーの低下を考えた Poole-Frenkel 効果を考慮に入れて、前節と同様な検討を行なう。Poole-Frenkel 効果を考慮すると、熱的に平衡状態にある熱解離イオン密度 n は(3)式の代わりに次式で与えられる。

$$n = A N_0^{1/2} \exp\left(-\frac{W - \beta_{PF} F^{1/2}}{kT}\right) \dots\dots (6)$$

ただし, $\beta_{PF} = (q^3 / \pi \epsilon_0 \epsilon_r)^{1/2}$, ϵ_0 : 真空の誘電率, ϵ_r : 比誘電率

なお, q は 1 価のイオンとする。このとき, 電流密度 j は

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\phi - (\beta_{PF}/2) F^{1/2}}{kT}\right) \sinh\left(\frac{q F \lambda_i}{kT}\right) \dots\dots (7)$$

となる。(7)式を用いて, <3・1> 節と同様にして数値計算により(5)式を解いた。

一般に, β_{PF} に含まれる ϵ_r として高周波側の極限值がとられる場合が多いが, 多くの電位障壁をホッピングしながら解離する場合には, 双極子の配向分極の影響は必ずしも無視できないと考えられる。従って, ここでは種々の配向分極を含んだ ϵ_r の値に対して順次検討した。周波数 1kHz における ϵ_r は低温では約 3.0 であるが, ガラス転移に対応する約 -25°C 以上では無定形領域の配向分極を含むようになって約 10 となる。更に, それは約 80°C 以上では結晶領域の配向分極を含むようになって約 14 となる。これをもとに, ϵ_r として 14, 10 および 3 に対応する β_{PF} の値 2.03×10^{-5} , 2.40×10^{-5} および $4.38 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{m}^{1/2} / \text{V}^{1/2}$ を用いて計算を行なった。

第 7 図および第 8 図は, $\epsilon_r = 14$ の場合における F_B と α の関係および F_B と T_0 の関係の一例をそれぞれ示す。両図における計算値と実測値 (●印) が一致するパラメータとして, $2\lambda_i = 4 \text{ \AA}$, $\phi = 0.9 \text{ eV}$ および $j_0 = 6.5 \times 10^9 \text{ A/m}^2$ が得られた。 $\epsilon_r = 10$ の場合にも $\epsilon_r = 14$ の場合とほとんど等しい $2\lambda_i$, ϕ および j_0 の値が得られた。しかし, $\epsilon_r = 3$ の場合には $2\lambda_i < 1 \text{ \AA}$ となり, この値は固体構造からみて物理的に考え難く, $\epsilon_r = 3$ を β_{PF} に用いることは不合理であると考えられる。この点からみて, β_{PF} に対して双極子の配向分極成分を含んだ ϵ_r の値を選ぶほうが妥当である。

そこで, イオンが解離する時間内に双極子の配向の緩和が生ずるかどうかについて吟味してみる。Poole-Frenkel 効果を考えたとき, イオンの中性状態から電位障壁の最大値までの距離 $r_{\max}$ は,

$$r_{\max} = \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r F}} \dots\dots (8)$$

で与えられ⁽¹⁸⁾, 印加電界 F により変化する。 $\epsilon_r = 14$ の場合の $r_{\max}$ の値を第 1 表に示す。絶縁破壊電界近くの高電界では, $r_{\max}$ は前述の計算から求めた $2\lambda_i =$

第 7 図 種々の $2\lambda_i$ に対する F_B - α 特性の計算例 (Poole-Frenkel 効果を考慮した場合)

Fig. 7. Examples of calculated values of F_B as a function of α with a parameter of $2\lambda_i$ with Poole-Frenkel effect.

第 8 図 種々の ϕ に対する F_B - T_0 特性の計算例 (Poole-Frenkel 効果を考慮した場合)

Fig. 8. Examples of calculated values of F_B as a function of T_0 with a parameter of ϕ with Poole-Frenkel effect.

$4 \text{ \AA}$ と同じオーダーの大きさとなる。

次に, イオンホッピングひん度 ν は反応速度論的に解釈すると, 次式のように与えられる⁽¹⁹⁾。

$$\nu = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right) \dots\dots (9)$$

ただし,

$$\Delta F^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \dots\dots (10)$$

第 1 表 $r_{\max}$ の値
Table 1. Values of $r_{\max}$

F (MV/cm)	0.01	0.1	1	6
$r_{\max}$ (Å)	101	32	10	4.1

($\epsilon_r=14$)

第 2 表 ΔS^* と ν の関係
Table 2. Relation between ΔS^* and ν .

ΔS^* (cal/mol·K)	0	10.3	19.5	60	300
ν (1/s)	5.42	10^3	100×10^3	7.54×10^{13}	2.81×10^{16}

$U=0.9\text{eV}$, $T=373\text{K}$

ここで, h : プランク定数, ΔF^* : 活性化自由エネルギー, ΔH^* : 活性化エネルギー, ΔS^* : 活性化エントロピー

一方, ν は (2) 式から

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \dots\dots\dots (11)$$

なる関係があり, (9), (10) 式と (11) 式から $\nu_0 = (kT/h) \exp(\Delta S^*/k)$, $U = \Delta H^*$ の関係がある。 ϕ には W を含んでいるので U の値は不明であるが, $\phi = U$ とすれば $\exp(-U/kT)$ の最小の見積りとなる。

第 2 表は前に求めた $\phi=0.9\text{eV}$ を使って, $U=0.9\text{eV}$, $T=373\text{K}$ における ΔS^* と ν の関係を示す。いま粗い近似として, イオンは距離 $2\lambda_i$ 離れた幾つかの山をホッピングしながら解離のポテンシャルの頂上に達すると考えると, 解離に要する時間は $(r_{\max}/2\lambda_i \cdot \nu)$ となる。この時間が双極子の緩和時間より長い必要がある。第 1 表から, 破壊電界の極めて近傍ではホッピング距離と $r_{\max}$ とほぼ等しくなり上述の考え方は適用し難いが, 破壊電界より少し低い電界ではその適用の可能性がある。双極子の緩和時間は温度の上昇と共に短くなるが, その長時間側の見積りとして, 1kHz に対応する ms 程度を考えて, $(r_{\max}/2\lambda_i \cdot \nu)$ を ms 程度以上とするためには ΔS^* は $10.3\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ であれば良い。PVF₂ のイオン伝導に対する ΔS^* の値を物理的に理解することは現状では難しい。しかし, 氷の双極子の緩和に対する ΔS^* の値が $17.6\text{cal/mol}\cdot\text{K}$ であることを考えれば, 上述の ΔS^* 値は物理的に不合理とは言えない。

以上のように, ϵ_r として $10\sim 14$ をとって Poole-Frenkel 効果の有無によってイオンホッピング距離はそれぞれ $9\text{\AA}$ および $4\text{\AA}$ となったが, 前述の格子定数から考えて, いずれがより妥当かは判定できない。一方, ここで, 評価したパラメータをもとに算出した 100°C , 1MV/cm における電流密度は $7.1 \times 10^{-6}\text{A/m}^2$

となり, これは前述の Poole-Frenkel 効果を考慮しない場合の値より更に小さく, 実測値よりも約二けた小さくなる。また, 以上の Poole-Frenkel 効果を考慮した場合には, 破壊電界近傍では問題があるばかりでなく, 絶縁破壊過程が (6) 式のように解離平衡を保ちながら進行するかどうかなど不明な点もある。以上から考えて, 破壊過程中的熱解離に対する電界の影響は, 詳細には (6) 式のような単純な形ではなく, もっと複雑なものと思われる。このように, 現段階では Poole-Frenkel 効果を考慮した場合としない場合のいずれが妥当であるかを明白にすることは困難であるので, 以下では両者を併置して議論を進めることにする。

4. 絶縁破壊の強さ F_B に及ぼすイオン伝導の各パラメータの影響

高温領域における PVF₂ の電界上昇率 $0.08\sim 0.8\text{MV/cm}\cdot\text{s}$ の直線状上昇電圧に対する絶縁破壊が, インパルス熱破壊によることをもとにして, 絶縁破壊の計算値と実験値との比較よりイオン伝導のパラメータを評価した。この結果をもとに, 本章では PVF₂ の高温領域における絶縁破壊の強さに及ぼすイオン伝導の各パラメータの影響を検討する。

まず, イオン密度が電界に依存しない場合を考える。パラメータ j_0 をイオン密度に関する成分と, イオン跳躍距離の成分に分割して考えるため, (4) 式を (5) 式へ代入して次のような形にする。

$$\frac{dF}{dF} = \frac{J_1}{C_v} 2\lambda_i \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qF\lambda_i}{kT}\right) \dots\dots\dots (12)$$

ただし, $J_1 = j_0/\alpha \cdot 2\lambda_i = 2qAV/\sqrt{N_0}\nu_0/\alpha \cdot 2\lambda_i$ である。(12) 式において, ϕ , $2\lambda_i$ および J_1 の三つのパラメータのうちいずれか二つをそれぞれ前章で求めた値 $\phi=0.9\text{eV}$, $2\lambda_i=9\text{\AA}$ および $J_1=6.7 \times 10^8\text{A}\cdot\text{s/V}\cdot\text{m}^2$ ($\alpha=0.2\text{MV/cm}\cdot\text{s}$) に固定し, 残りの一つを変化させて計算を行なった。

第 9 図 (a), (b) はそれぞれ $T_0=323\text{K}$ および 373K において, 各パラメータを独立に変化させた場合の F_B の変化を示す。図中の曲線は, () 内に示すパラメータを横軸に表わされた範囲内で変化させたときの F_B の変化を示す。また, ●印は実測値に対応する値である。同図から, J_1 および $2\lambda_i$ を減少させ ϕ を増加させることができれば, 高温領域における F_B が向上することがわかる。第 3 表は, F_B を 1MV/cm 上昇させるために必要なパラメータの変化分を示す。

次に, Poole-Frenkel 形熱解離を考慮した場合について第 3 表と同様にして求めた結果を第 4 表に示す。

第9図 イオン伝導のパラメータ J_1 , $2\lambda_i$, ϕ による絶縁破壊の強さの変化 (Poole-Frenkel 効果を考慮しない場合)

Fig. 9. Variation of electric strength with the ionic conduction parameters J_1 , $2\lambda_i$ and ϕ without Poole-Frenkel effect.

なお、同表においては $\beta_{PF} = 2.03 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{m}^{1/2} \text{ V}^{1/2}$ とし、実測値に対応するパラメータは $\phi = 0.9 \text{ eV}$, $2\lambda_i = 4 \text{ \AA}$ および $J_1 = 8.1 \times 10^7 \text{ A} \cdot \text{s/V} \cdot \text{m}^2$ である。

第3表、第4表から、Poole-Frenkel 効果の考慮の有無にかかわらず次のことがわかる。一定の α に対して、 J_1 は $N_0^{1/2}$ に比例するので、 F_B を 1 MV/cm 上

昇させるのに必要なイオン伝導のパラメータの変化分 $\Delta\phi$, $\Delta 2\lambda_i$, ΔJ_1 (Poole-Frenkel 効果を考慮しない場合)

Table 3. The changes $\Delta\phi$, $\Delta 2\lambda_i$ and ΔJ_1 in ionic conduction parameters required for increasing F_B by 1 MV/cm without Poole-Frenkel effect.

	$\Delta\phi$	$\Delta 2\lambda_i$	$(J_1 + \Delta J_1)/J_1$
323 K	0.05 eV	-1 Å	0.15
373 K	0.05 eV	-1.5 Å	0.15

第4表 F_B を 1 MV/cm 上昇させるのに必要なイオン伝導のパラメータの変化分 $\Delta\phi$, $\Delta 2\lambda_i$, ΔJ_1 (Poole-Frenkel 効果を考慮した場合)

Table 4. The changes $\Delta\phi$, $\Delta 2\lambda_i$ and ΔJ_1 in ionic conduction parameters required for increasing F_B by 1 MV/cm with Poole-Frenkel effect.

	$\Delta\phi$	$\Delta 2\lambda_i$	$(J_1 + \Delta J_1)/J_1$
323 K	0.05 eV	-1 Å	0.15
373 K	0.05 eV	-1.2 Å	0.15

$\epsilon_r = 14$

昇させるには、熱解離性イオン供給源の密度 N_0 を約 $1/100$ にすることを要することがわかる。一方、 $2\lambda_i$ を約 $1 \sim 1.5 \text{ \AA}$ だけ減少させるか、 ϕ を 0.05 eV だけ大きくすれば N_0 を約 2 けた減少させるのと同じ効果を F_B に与えることができることがわかる。

このように、PVF₂ の高温領域における F_B を向上させるためには、一般に考えられる不純物除去やイオン解離性物質の安定化によってイオン密度の減少を図る方策のほかに、固体構造を変化させ、 $2\lambda_i$ および ϕ を変化させることも大きな効果を示すものと期待される。この方策を具体化するためには、 $2\lambda_i$ や ϕ の PVF₂ 内の構造に対応した微視的な物理的意味を明らかにする必要があるが、これに関して現在、 α 形および β 形結晶の含有割合を変化させた試料を用いて更に検討している。

5. む す び

直線状上昇電圧による PVF₂ の 50°C から 150°C までの温度領域における絶縁破壊特性はインパルス熱破壊機構によることを示した。次に、イオン伝導を考え、インパルス熱破壊の理論計算を行なった。絶縁破壊の強さの計算値と実測値との比較により、イオン伝導のパラメータ $2\lambda_i$, ϕ および j_0 はそれぞれ $9 \text{ \AA}$, 0.9 eV および $1.2 \times 10^7 \text{ A/m}^2$ と評価された。また、同様のことを Poole-Frenkel 形熱解離を考慮した場合について検討した。その結果、比誘電率 ϵ_r を 14 と

するとき、イオン伝導のパラメータ $2\lambda_i$, ϕ および j_0 はそれぞれ $4\text{\AA}$, 0.9eV および $6.5 \times 10^3 \text{A/m}^2$ と評価された。

最後に、PVF₂ の高温領域における絶縁破壊の強さの向上に対する指針を得るために、絶縁破壊の強さに及ぼすイオン伝導のパラメータの影響について検討した。その結果、Poole-Frenkel 効果の考慮の有無にかかわらず、PVF₂ の高温領域における F_B を向上させるためには、通常考えられる不純物除去やイオン解離性物質の安定化によってイオン密度の減少を図る方法のほかに、固体構造を変化させてイオンホッピング距離や伝導の活性化エネルギーを変化できれば、その効果が大きいことを定量的に示した。この方法を具体化するためには、PVF₂ の固体構造とイオン伝導のパラメータの関係を明らかにする必要がある、この点に関して現在 α 形と β 形結晶の含有割合を変化させて検討中である。

最後に、試料を提供していただいた呉羽化学工業(株)の関係諸氏に感謝いたします。

(昭和 55 年 5 月 22 日受付)

文 献

- (1) 松山・佐々木・大東・北川:「高分子圧電材料とその応用」, 応物誌, 46, 705 (昭 52-7)
- (2) M. G. Broadhurst, G. T. Davins & J. E. McKinnery: "Piezoelectricity and pyroelectricity in polyvinylidene fluoride-A model²¹⁾", *J. Appl. Phys.*, 49, 4992 (1978)
- (3) G. Pfister, M. Abkowitz & R. G. Crystal: "Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride", *ibid.*, 44, 2064 (1973)
- (4) K. Takahashi, et al.: "Nature of injection processes during poling of poly (vinylidene fluoride) and their relationship to pyroelectricity", *ibid.*, 48, 4694 (1977)
- (5) D. K. Das-Gupta & J. S. Duffy: "Pyroelectricity in polyvinylidene fluoride", *ibid.*, 50, 561 (1979)
- (6) R. Parker: "Technological development of high energy density capacitors", Report of NASA, No. NASA CR, 124926 (1976)
- (7) S. Osaki, S. Uemura & Y. Ishida: "Effects of a Static Electric Field upon Dielectric Properties of Poly (vinylidene Fluoride) and Poly(vinyl Fluoride)", *J. Polymer Sci.*, Part A-2, 9, 585 (1971)
- (8) M. Hikita, et al.: "Dielectric breakdown and electrical conduction of poly(vinylidene-fluoride) in high temperature region", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 13, 661 (1980)
- (9) R. Hasegawa, M. Kobayashi & H. Tadokoro: "Molecular Conformation and Packing of Poly(vinylidene fluoride). Stability of Three Crystalline Forms and the Effect of High Pressure", *Polymer J.*, 3, 591 (1972)
- (10) Y. Wada & R. Hayakawa: "Piezoelectricity and Pyroelectricity of Polymers", *Japan. J. Appl. Phys.*, 15, 2041 (1976)
- (11) J. J. O'Dwyer: The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (1973) Clarendon Press, Oxford
- (12) K. Stark & C. G. Garton: "Electric Strength of Irradiated Polythene", *Nature*, 176, 1225 (1955)
- (13) J. Artbauer, C. Sc & J. Griac: "Intrinsic electric strength of polythene in the high-temperature region", *Proc. Instn. Elect. Engrs.*, 112, 818 (1965)
- (14) 長尾・沢・家田:「ポリイミドフィルムの高温領域における絶縁破壊」, 電学論A, 97, 279 (昭 52)
- (15) 里川・米谷・山田・小泉: ふっ素樹脂 (昭 54) 日刊工業新聞社
- (16) 尾崎・萩原: 電気数学 III, (昭 40) オーム社
- (17) G. Sawa, M. Ieda & K. Kitagawa: "Relation Between Pre-Exponential Factor and Activation Energy in Dark Conductivity of Polyethylene", *Electronics Lett.*, 10, 50 (1974)
- (18) J. Freckel: "Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors", *Phys. Rev.*, 54, 674 (1938)
- (19) S. Glasstone, K. J. Laidler & H. Eyring: The Theory of Rate Process, (1941) McGraw Hill