極低温における高分子絶縁材料の絶縁破壊

正 員 金 相 賢 (大阪大)

正 員 吉 野 勝 美 (大阪大)

1. ま え が き

最近、宇宙開発技術の進歩と共にロケットや人工衛星などの液体燃料、宇宙の低温などによる宇宙科学における問題によって極低温の研究に大きな関心がはられるようになった。更に、新および省エネルギーとして極低温下における超電導を利用しようとする研究が進められている。MHD 発電用電磁石、核融合プラズマ閉じ込め用電磁石、超電導直流機、交流機、超電導エネルギー貯蔵コイル、巨大電力の輸送手段としての超電導ケーブル、高速輸送機関としての磁気浮上列車、超電導エレクトロニクスなどが注目されている。これらの機器の容量、経済的設計および運転のため、更に運転上の信頼性、安全性を確保するため、極低温電気絶縁技術の確立が不可欠である。例えば、動作中の超電導状態が常電導状態に移移するときに高電圧が発生するので、極低温における電気絶縁特性の研究は極めて重要なテーマとなっている。

固体誘電体の絶縁破壊現象は歴史的にはまず比較的構造の簡単なアルカリハライドを対象にして、その現象および機構がかなり明らかにされてきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。絶縁破壊の強さの温度特性は温度上昇と共に絶縁破壊の強さ(以下、 E_b と略記)が上昇するか、あるいはほとんど変化しない低温領域($\partial E_b/\partial T \geq 0$)と温度上昇と共に E_b が低下する高温領域($\partial E_b/\partial T < 0$)のあることが見つけられている。合成高分子についてもかなりの研究が行なわれてきているが、アルカリハライドに比べると不明な点はまだ多い。しかし、液体窒素温度(77 K)までの絶縁破壊特性については幾つかの研究結果⁽⁴⁾⁽⁵⁾が発表されているが、物性論的に興味深い現象が現われる。また既述のように、超電導応用上重要

となる液体ヘリウム温度(4.2 K)での絶縁破壊特性に関する報告は少ないのが実情である。液体ヘリウム中では低誘電損や化学反応の不活発さから、 E_b は液体窒素中より高くなると期待されるという報告もある⁽⁶⁾。しかし、実験も散見されるが系統的な研究は少なく、また結果もばらつき、基礎機構を論じられる状態ではない。低温域の絶縁破壊の強さを議論する場合に引用される文献では、電気学会編放電ハンドブック⁽³⁾の例でもわかるように Ball 氏らのものが主である。しかしながら、これも液体窒素温度までであり、これから例えばポリビニルアルコールなどでは低温で更に E_b が上昇することなども期待されたりしているのが実情である。

本論文は、以上の点に注目して低密度ポリエチレン(以下、LDPE と略記)、ポリエチレンテレフタレート(以下、PET と略記)、エチレン-ビニルアルコール共重合体(以下、EVA と略記)、L-ポリメチルグルタメート(以下、L-PMG と略記)、ポリフェニレンサルファイド(以下、PPS と略記)、カプトンなどを対象に E_b の温度依存性、厚さ効果および E_b に及ぼす媒質効果について調べ、以下に報告する。

2. 実験装置および方法

図1(a), (b)に実験装置の概略図を示す。まず、液体ヘリウム(4.2 K)中での実験は図1(a)に示したように、高分子フィルムの両面に金蒸着しサンプルホルダーにセットした後、 10^{-4} Torr 以下の圧力に排気した。商用液体ヘリウムを大阪大学低温センターから供給され、絶縁破壊と共に順次試料を回転させながら行なった。他の温度での実験は液体窒素(77 K)中、ドライアイス-メチルアルコール塞剤(194.5 K)、シリコン油中および加熱したシリコン油中に浸せきし行なった。試料としては、LDPE (厚さ: 20 μm)、PET (厚さ: 40 μm)、EVA (厚さ: 25 μm)、L-PMG (厚さ: 10 μm)、PPS (厚さ: 50 μm)、カプトン(厚

Electrical Breakdown of High Polymer Insulating Materials at Cryogenic Temperature. By Sanhyon Kim, Member & Katsumi Yoshino, Member (Faculty of Engineering, Osaka University).

金 相賢: 正員, 大阪大学工学部電気工学科
吉野勝美: 正員, 大阪大学工学部電気工学科

図 1 実験装置

Fig. 1. Experimental apparatus.

さ: $12\mu\text{m}$) などの高分子フィルムを用いた。

媒質効果の実験は図 1 (b) のようにして行なった。実験方法は図 1 (a) と同様であるが、サンプルホルダーの代わりに 4 個の容器を作って行なった。容器の中に蒸着した試料を入れ、試料の上部は銅板と、そして下部は他の容器の下部と合わせて接続した後、絶縁破壊と共に回転させながら球電極 (直径 10mm) と銅板だけを接触させ行なった。容器に入れる媒質はパラフィン (融点: $46\sim 48^\circ\text{C}$)、 n -ドデカン (融点: -9.6°C)、3-メチルペンタン (融点: $-150\sim -200^\circ\text{C}$) などを用いた。またパラフィン は空気中で加熱して、そして n -ドデカンおよび 3-メチルペンタンは空気中で容器に入れ真空引きした後、冷却させ試料をカバーした。カバーされた状態の色はいずれも白色であった。

高電圧印加は、立上り $0.1\mu\text{s}$ 以下、パルス幅 0.2

$\sim 1,000\mu\text{s}$ の負極性方形波パルス発生器で印加した。破壊の検知は、主としてオシロスコープ上の方形波電圧パルス波形の落ち込みから確認したが、クライオスタットの外側から肉眼で電極間での発光を確認し、実験が終ったのち試料を取出して破壊孔を観察した。破壊孔は試料に光を照らして肉眼で観察し、破壊孔のない試料のデータは捨てた。

3. 実験結果

〈3・1〉 絶縁破壊の強さの温度依存性 低温領域特に液体窒素中および液体ヘリウム中での絶縁破壊の強さを示すのが本論文の主な目的であるが、絶縁破壊機構を検討するため、高温領域の実験も行なった。

図 2 に最も代表的な鎖状高分子である LDPE および 1.8 MeV の電子線 90 Mrad を照射した架橋 LDPE に $6\mu\text{s}$ のパルス電圧を印加した場合の E_b の温度依存性を各々○印、●印で示す。図から、非照射 LDPE の高温部から液体窒素温度までの結果はこれまでの結果⁽³⁾ とほぼ一致するが、液体ヘリウム温度まで測定すれば 4 MV/cm 以下まで急に低下するのがわかる。また、照射 LDPE の場合も融点近傍における E_b の上昇のほかは、非照射 LDPE の結果とほぼ同様な結果を得た。融点近傍における E_b の上昇は Stark 氏⁽⁷⁾ によっても得られていて、彼はヤング率に基づく電気-機械破壊を示唆した。

図 3 にエチレンに 5% ビニルアルコールを含量した EVA の E_b 特性を ●印で示し、特に液体窒素温度 (77 K) から液体ヘリウム温度 (4.2 K) までは破線に示す。高温域での E_b は LDPE の場合と異なるが、低温域での E_b は LDPE の場合と比べあまり変化がない。また、LDPE の傾向のように 77 K の臨界温度

図 2 LDPE の絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 2. Temperature dependence of dielectric strength of LDPE.

図3 EVAの絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 3. Temperature dependence of dielectric strength of EVA.

図4 PETの絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 4. Temperature dependence of dielectric strength of PET.

図5 カプトンの絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 5. Temperature dependence of dielectric strength of Kapton.

T_c を境にして、高温領域 ($\partial E_b / \partial T < 0$) および低温領域 ($\partial E_b / \partial T \geq 0$) の E_b 特性を示している。

図6 L-PMGの絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 6. Temperature dependence of dielectric strength of L-PMG.

図7 PPSの絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 7. Temperature dependence of dielectric strength of PPS.

図4にPET、図5にカプトン、図6にL-PMG、図7にPPSの E_b の温度依存性を●印および破線に各々示す。これらの図から、いずれの試料においても低温、高温領域での E_b の温度依存性が異なり、その境界となる温度つまり臨界温度 T_c が明らかに存在し、試料に依存することがわかる。また、いずれの場合でも4.2 Kの極低温では急に E_b の低下することもある。この液体ヘリウム温度(4.2 K)での低下が、極低温中での試料自体の本質的な固有破壊特性であるのか、周辺の媒質(ヘリウム)中の部分放電発生などによって影響されているのかを検討するため、4.2 Kの極低温で媒質効果に注目して実験を進めた。

〈3・2〉 絶縁破壊の強さに及ぼす媒質効果 図8にC, Hの化学構造(C_nH_{2n+2})を有するパラフィンでEVAをカバーして実験を行なった結果を○印で示す。この処理により、あまり E_b は変化していないことがわかる。これはパラフィン自体に冷却される際クラックが発生し、液体ヘリウムは非常に狭い空間に入り込みうるので、実効的にポリマーフィルムのカバー

図 8 パラフィンでカバーした FVA の液体ヘリウム中の絶縁破壊の強さ

Fig. 8. Dielectric strength of EVA covered with paraffin in liquid helium.

がされていないためと考えられる。実際、3-メチルペンタンは低温でもパラフィンと異なり、固化性も透明でクラックの発生が認められなかった。低温で一様に固化することが確認されている 3-メチルペンタン (C_5H_{14}) を用いてカバーした場合の 4.2 K の結果を図 2 (LDPE), 図 3 (EVA), 図 4 (PET), 図 5 (カプトン), 図 6 (L-PMG), 図 7 (PPS) に各々○印で示す。これらの結果から、試料をカバーして液体ヘリウム自体の媒質効果を除去すれば E_b は上昇し、液体窒素温度 (77 K) の E_b とほぼ同一になることがわかる。しかしながら、図 7 の PPS の場合は他の高分子 (LDPE, EVA, PET, カプトン, L-PMG) に比べあまり顕著ではない。これは、もともと PPS の絶縁破壊の強さが他のものに比べ若干低いので、媒質効果の影響が現われにくいためと考えられる。

これらの事実は、液体ヘリウム自身の E_b が他の液体に比べて低く、更に高分子自体より低いことが知られているので、まず液体ヘリウムの破壊が起こり、そのために高分子自体も低電界で破壊に至る可能性が考えられる。すなわち、固体誘電体の誘電率より液体ヘリウムの誘電率 ($\epsilon_r \approx 1$)⁽⁸⁾ が小さいから液体ヘリウムのほうに高い電界強度が分担される。従って、始めの破壊は E_b の低い液体ヘリウム中で進展することになるが、試料を媒質でカバーすれば破壊の進展は阻止され E_b が高くなるものと考えられる。一般に、低温域の温度依存性のない破壊は電子的破壊と考えられるので、ほとんどの高分子フィルムにおいて液体ヘリウム-液体窒素温度程度の低温域では電子破壊であることがわかる。

〈3.3〉 絶縁破壊の強さに及ぼす厚さ効果 厚さ 4, 12, 25, 40 μm の PET の E_b の厚さ依存性を図 9

図 9 PET の絶縁破壊の強さに及ぼす厚さ効果

Fig. 9. The effect of thickness on dielectric strength of PET.

に示す。低温域での E_b は試料の厚さと共に低下することがわかる。これに対して 400 K 付近での E_b は、試料の厚さにあまり依存しない傾向を示すことも明らかとなった。

4. 考 察

〈4.1〉 高分子の絶縁破壊特性 前述の E_b の温度依存性をもとにして、著者らは絶縁破壊機構を検討するため温度領域を二つの領域に分けた。すなわち、 E_b は温度にあまり依存しない ($\partial E_b / \partial T \geq 0$) 領域 I と温度の上昇と共に低下する ($\partial E_b / \partial T < 0$) 領域 II であるが、領域 II は更に温度上昇に伴う E_b の低下の割合が大きい軟化点温度の領域 II-b および低下の割合が小さい領域 II-a に分類できる。

Ball 氏ら⁽⁵⁾は PE を始めその側鎖の H 原子を他の原子、原子団によって置換した各種高分子の E_b の温度特性を化学構造と関連して調べて、 $\partial E_b / \partial T$ は結晶性および非晶性に依存せず、極性および無極性に依存すると報告した。すなわち、極性物質は $\partial E_b / \partial T < 0$ の領域 II だけが存在する。これに反して無極性物質の $\partial E_b / \partial T$ は、領域 I および II の両領域が存在して臨界温度 T_c が明りょうに存在すると発表された。

本実験では、高分子の化学構造に関係なしに領域 I および II の両領域が存在して、高分子ごとに温度は異なるが臨界温度 T_c が明りょうに存在するという Ball 氏ら⁽⁵⁾の報告とは少し相違な結果が得られている。しかしながら、Ball 氏ら⁽⁵⁾の結果は 77 K までであり、直流電圧を用いているので低温域にある臨界温度 T_c は見逃していたと考えられるが、彼らの場合空間電荷の影響も入っていた可能性があり、パルス電圧を用いた我々の結果とは同一には論じられない。なお、長尾氏ら⁽⁹⁾は臨界温度 T_c がガラス転移と関係していることを指摘しているから、今後更に実験的・理論的

に詳細な検討を加えたい。

〈4・2〉 絶縁破壊機構 領域Ⅱの高温領域の破壊機構については種々議論されており、また本論文は主に極低温の E_b 特性に注目しているので高温域については深く立ち入らないことにして、領域Ⅰの破壊機構のみを検討する。固体誘電体の絶縁破壊機構については数多くの報告が発表された⁽¹⁾⁽²⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。特にアルカリハライドなどの結晶での低温域では破壊遅れが小さく、電子的破壊過程で真性破壊、電子なだれ破壊および量子力学的トンネル効果による電界放出破壊 (Zener 破壊) 理論がある。電界放出破壊理論は厚さ 1,000 Å 以下の Ge の p-n 接合などの薄い場合に有効な理論で本実験条件とは無関係なので、真性破壊および電子なだれ破壊理論に大別できる。これらの理論の大きな相違の一つとしては、試料厚さ d の依存性 ($\partial E_b/\partial d$) の有無である。本実験では、領域Ⅰで $\partial E_b/\partial T=0$ 、 $\partial E_b/\partial d<0$ であり、領域Ⅱで $\partial E_b/\partial T<0$ および温度の増加に従って傾きが緩やかになって $\partial E_b/\partial d=0$ になる結果を得た。

上記の結果から、著者らは領域Ⅰでの破壊機構は電子なだれによる破壊が支配的であると考えられる。そこで、アルカリハライドで行なわれている方法により理論的な検討を行なった。なお、同様な解析を行なった高分子の例としては 77 K において PE がある⁽⁴⁾。Seitz の 40 世代理論⁽¹⁾によれば、絶縁破壊の強さは

$$E_b = \frac{H}{\ln(L/E_b \tau \mu h c)} \\ = \frac{H}{\ln(L/h c \lambda)} \quad \dots\dots\dots (1)$$

電子の移動度

$$\mu = \sqrt{\frac{e \lambda}{m E}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

で与えられる。ただし、

$$H = \sqrt{\frac{m}{2}} \frac{1}{e} \int_{w_{0s}}^{w_i} \frac{1}{\sqrt{W}} dw \text{ の電界 (MV/cm)}$$

$h c$: イオン化回数

λ : 平均自由行程

μ : 電子の移動度

実験値は図 10 のように $1/E_b-L$ 特性曲線になり、 λ , H , μ の物理量を求めると 6.3 MV/cm で $\lambda \approx 13 \text{ Å}$, $\mu = 6 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, $H = 35 \text{ MV/cm}$ を推定した。移動度 μ の値は時間走行法で求めた値⁽¹²⁾ ($10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ のオーダー) より大きい、絶縁破壊の近くの高電界でキャリアが局在状態よりはずれ、自由になれば $1 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ 以上になることが示されており妥当な値である⁽¹³⁾。

図 10 4.2 K における $1/E_b-L$ 特性曲線

Fig. 10. The characteristic curve of $1/E_b$ vs. L at 4.2 K.

電子なだれ破壊の条件式

$$L \geq 2.72 H \mu \tau h c \quad \dots\dots\dots (3)$$

に代入すれば十分満足しているのがわかる。

以上の E_b の温度、厚さおよび電子なだれ理論式から低温、特に極低温の破壊機構は電子なだれによると考えられる。

5. む す び

低温領域、特に極低温における絶縁破壊特性について述べてきたが、その重要な点を総括すれば下記のようなになる。

(1) 液体ヘリウム中での高分子フィルムの E_b は媒質効果 (ヘリウム) が著しく、高分子フィルムを 3-メチルペンタンなどの物質でカバーすれば E_b は上昇する。

(2) また、液体窒素以下の極低温での E_b は温度にほとんど依存しない。

(3) E_b の温度特性は臨界温度 T_c を境にして高温および低温領域で大きく異なるが、 T_c は物質構造 (すなわち、極性および無極性) に関係なしに生ずる。しかしながら、 T_c は物質に従って変化する。

(4) 極低温での PE の絶縁破壊の強さは電子線照射などによる架橋の影響をほとんど受けない。

(5) 厚さ依存性の解析などから、PET の低温域での絶縁破壊は電子なだれなどの電子過程によって起こっていることが明らかとなった。他の高分子の E_b の温度依存性も PET と同様であるので、やはり他の高分子でも電子過程による破壊と考えられる。

以上のことから、液体ヘリウム温度下の絶縁設計上、高分子絶縁材料については媒質効果を避ける工夫をすれば (例えば、冷却媒質に圧力を加えて使う) 液体窒素中と同程度の考慮をはれば良いと考えられる。しかしながら、極低温下では熱収縮などによる機械的応力下で劣化、破壊も重要な問題であり、更に今

後の研究が必要である。

終りに、液体ヘリウムを提供していただいた大阪大学低温センターの諸氏に厚くお礼申し上げます。

(昭和59年7月6日受付, 同59年10月22日再受付)

文 献

- (1) J. J. O'Dwyer: The Theory of Electrical Conduction and Breakdown (1973) Clarendon Press, Oxford
- (2) D. B. Watson: "Some Aspects of Dielectric Breakdown of Solid", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-30, 30 (1965)
- (3) 電気学会編: 放電ハンドブック, p. 414 (昭 57)
- (4) 宮入・山内・沢・家田: 「低温領域におけるポリエチレンの絶縁破壊」, 電学誌, 91, 1962 (昭 46-10)
- (5) I. D. L. Ball: "The Intrinsic Electric Strength of Polyvinyl Alcohol and Its Temperature Variation", *Proc. Instn Elect. Engrs*, 98, 84 (1951)
- (6) 河野: 「低温における電気材料の物性」電学誌, 91, 2014 (昭 46-11)
- (7) K. H. Stark: "Electric Strength of Irradiated Polythene", *Nature*, 176, 1225 (1955)
- (8) J. Gerhold: "Dielectric Breakdown of Cryogenic Gases and Liquids", *Cryogenics*, 19, 571 (1979)
- (9) 長尾・沢・家田: 「ガラス転移温度におけるポリエチレンフィルム of 絶縁破壊」, 電学論A, 96, 605 (昭 51-12)
- (10) Kwan C. Kao: "New Theory of Electrical Discharge and Breakdown", *J. Appl. Phys.*, 55, 752 (1984)
- (11) K. Yoshino, M. Terauchi, S. Kim, S. Hayashi & Y. Inuishi: "Dielectric Breakdown of Polyacetylene", *Japan. J. Appl. Phys.*, 22, 1736 (1983)
- (12) 林・吉野・伊藤・犬石: 「電子線パルスによる高分子の移動度の測定」, 電学論A, 94, 461 (昭 49-11)
- (13) 吉野・犬石: 「高分子の電気伝導」, 応物誌, 49, 212 (昭 55-3)