UDC 537.529 : 537.241
621.315.616.96-415 : 621.3.015.53

論 文
47-A 54

部分放電により帯電した PETP フィルム の電流漸増現象の発生条件とその考察

武蔵工業大学 高 田 達 雄
武蔵工業大学 中 村 洸
武蔵工業大学 熊 倉 豊 彦
武蔵工業大学 堺 孝 夫
武蔵工業大学 鳥 山 四 男

1. ま え が き

絶縁物の「高電界伝導から絶縁破壊へ」といった問題に関して、最近、本学会電気絶縁材料シンポジウムは続けて取り上げており議論がなされている。⁽¹⁾⁽²⁾ しかし、まだ本質までには立ち入っていないのが現状であろう。

ここでは、これまで金属電極で試料をサンドイッチして電界を印加した場合の現象ではなく、試料の片面に気中部分放電により電荷帯電させ、それによる電界印加方法によって生じた現象について取り上げたものである。

この方法によれば金属電極使用時よりも高電界印加が可能である。金属電極において、もし試料に欠陥があった場合、金属電極にたくわえられている静電エネルギーや電源から供給されるエネルギーが欠陥場所に集中し、低電界でも絶縁破壊に至りうる。これに対して電荷帯電による電界印加では、たとえ欠陥場所があっても表面抵抗が大きいいためその場所への電荷供給が乏しく、また気中を通して電荷が供給されるため、エ

ネルギー集中が金属系電界の場合よりきわめて小さいものとなる。⁽³⁾

実験結果によれば、厚さ $6\mu\text{m}$ の PETP (ポリエチレンテレフタレート) の略称) フィルムにおいて金属電極の場合なら 150V_{dc} くらいの印加電圧で破壊に至るが、帯電電極の場合なら $1,600\text{V}_{\text{dc}}$ でも破壊に至らないことがある。ここで破壊とは電流が急増し、いわゆる破壊孔が観察される状態をいう。上述のように、金属電極に比べ 1 けた以上もの高電界 ($2.5 \times 10^8\text{V/m}$) になれば、これまで知られている現象と異なった特性も現われてくる。たとえば、この状態で帯電中の電流が平衡に達した後、時間の経過とともに電流が増大を始めるという「電流漸増現象」が見られる。この現象を長時間保持すると、いずれは絶縁破壊に至り、直径数ミクロン程度の極く小さな穴の発生が観察される。しかし、電流漸増現象が発生している段階ではまだ破壊孔は認められない。この漸増電流を解析することは高電界伝導から破壊への現象の観察に役立ち、新しい知見を与えるものとなる。

特に本論文では、絶縁破壊の前駆現象である電流漸増現象の発生しやすい条件を実験から求め、この現象の現われる原因として高分子材料の粘弾性的考察を加味したモデルを提案する。

2. 実験方法

実験装置およびその回路は、第 1 図に示すように前回発表したものと同様である。⁽³⁾ 今回は前回に比べて次の操作ができるようになっている。温度特性は恒温そう (タケダ理研製 (TR-43C)) を用いて、 $20\sim 100^\circ\text{C}$

Condition of Gradual Increase of Electric Current through PETP Film Electrified by Partial Discharge and its Discussion, By T. TAKADA, Member, K. NAKAMURA, Non-member, T. KUMAKURA, Member, T. SAKAI, Member & Y. TORIYAMA, Meber (Musashi Institute of Technology).

高田達雄: 正員, 武蔵工業大学電気工学科講師

中村 洸: 武蔵工業大学大学院修士課程 (現在, 日本国有鉄道本社勤務)

熊倉豊彦: 准員, 武蔵工業大学大学院修士課程 (現在, 日立電線株式会社勤務)

堺 孝夫: 正員, 武蔵工業大学電気工学科教授

鳥山四男: 正員, 武蔵工業大学電気工学科教授

第1図 実験装置の概略図

Fig. 1. Schematic diagram of (a) charging apparatus and (b) surface potential measurement apparatus.

の温度範囲で求めた。また、実験系を 600 l の真空容器 (到達真空度 2×10^{-5} Torr) の中に入れ、真空乾燥処理ができるようにした。

帯電電荷による電界印加で実験を行なう場合、電荷を試料に供給する「帯電過程」と、帯電停止後、電荷が漏れて表面電位が減衰する「電位減衰過程」とに分けられる。

電荷の発生は大気中で針とメッシュ電極の間(間隔 50 mm) に直流高電圧 $V_1 = +8,000$ V (負帯電のときは $-8,000$ V) を印加し、針の先端で気中部分放電を起こさせ、電荷の発生を行なった。メッシュ電極の下 5 mm のところに試料をのせた電極が置かれ、pA 計(タケダ理研製 TR-8641)を通して接地されている。

帯電過程は気中部分放電で発生した電荷をメッシュ電極を通して試料に供給する過程であり、帯電電流の時間特性が測定できる。また、表面電位はメッシュ電極に加えられる直流電位でほぼ決まる。本論文は、この帯電過程における帯電電流が一度平衡値に達した後漸次増大していく現象を扱ったものである。

帯電終了後、帯電装置を取り除き、試料の上方 5 mm のところに表面電位計(川口電機製 SSV II-30)プローブを置き、時間とともに減衰していく表面電位の測定を行なった。これが電位減衰過程である。この過程から得られる時間あたりの電位減衰の割合が帯電時の電流に依存する⁽⁴⁾⁽⁵⁾ということから、電位減衰過程の結果が帯電過程の漸増電流の解析に役だつため電位減衰の測定も行なった。

表面電位が減衰する原因である電荷の漏れ過程が、(A)「大気中」、(B)「試料の表面方向」、(C)「試料の体積方向」などが考えられるが、本実験系では(C)の体積中への漏れが支配的であることの説明は前回ふれた。⁽³⁾ 今回もこの考えに従って解析を進めていく。

実験に使用した PETP フィルムは市販されている

ダイヤホイル(三菱樹脂製)で厚さが 6, 9, 12 μm のものである。また、このフィルムは 2 軸配向(3 倍 $\times$ 3 倍)されたもので、結晶性のものである。

3. 帯電電流の漸増現象

試料表面に電荷帯電を行なう過程で pA 計により電流を測定すると、最初、電荷を供給するための変位電流成分が流れ、時間経過とともにその電流値は一定値に落ち着き導電電流となる。しかし、帯電電位が高いとき、(平均電界が $1 \sim 2 \times 10^8$ V/m 以上) さらに時間が経過すると第 2 図の上のグラフに見られるように電流は一度平衡導電電流に到達した後、わずかながら増加する「漸増現象」が見られる。この電流のことをここでは漸増電流と呼ぶことにする。

この現象は試料中に流れる電流がいったん平衡に達したのち増大してゆくもので、試料の導電性が時間とともに増大してゆく現象である。この状態を続けるといずれは絶縁破壊に至る。

一般に漸増現象が起きた試料は導電性を増しているために、漸増過程に至らなかったものより電位減衰が著しいという現象が観察される。

帯電過程の電流漸増現象と電位減衰過程の電位減衰特性の関係を具体的に第 2 図を使って説明する。

第 2 図は厚さ 6 μm の同一試料を使って帯電と電位減衰を 1 回目から 4 回目までくり返した結果である。

図中の 1 回目は電流が漸増を開始しない 30 分間の帯電電流 I と、その後の 90 分間の電位減衰特性 V_s を続けて示したものである。2 回目は再び同一試料に帯電させ、その帯電電流がじゅうぶん漸増している 90 分間の帯電電流 I と、その後の 90 分間の電位減衰特

第2図 漸増電流の時間特性と表面電位減衰の時間特性

Fig. 2. Time characteristics of the gradual increase current curve and surface potential decay curve.

第1表 帯電停止時の電流と電位減衰から推定した電流値の比較

Table 1. Comparison between the current in charging-process and the current which is get from $C \cdot dV_s/dt$ in potential decay process.

帯電順番	帯電停止時の漸増電流値 $I(A)$	電位減衰から推定した電 流値 $(C \frac{dV_s}{dt})_{t=t_{0i}} (A)$
1 回目*	5.20×10^{-9}	4.95×10^{-9}
2 回目	8.00×10^{-9}	7.95×10^{-9}
3 回目	12.3×10^{-9}	12.1×10^{-9}
4 回目	14.6×10^{-9}	14.2×10^{-9}

*: 漸増電流発生前、平衡電流値のときである。

性 V_s を1回目に続けて示してある。同様に、3回目は帯電中の時間が150分、電位減衰の時間が90分、そして4回目は帯電中の時間が90分、電位減衰の時間が90分としたときの漸増電流 I と電位減衰 V_s の結果で、これらを続けて示してある。2回目以後の電流が漸増電流となっている。図からわかるように、いずれも帯電停止時の漸増電流 I が大きいほど、その後の電位減衰割合 $(dV_s/dt)_{t=t_{0i}}$ も大きいという結果になっている。ただし、 t_{0i} (i は i 回目を示す) は帯電停止時および電位減衰開始時の時刻を示す。この電位減衰割合から推定した漏れ電流 $C(dV_s/dt)_{t=t_{0i}}$ と帯電停止時の漸増電流値 I の関係を第1表に示す。ただし C は試料の幾何学的静電容量 (F) である。両者はほぼ同じ値を示している。このことは両過程の導電現象が連続していることを意味し、電位減衰の大きさは帯電中の電流値より支配されることが理解できる。

4. 漸増電流の発生する条件とその範囲

帯電電流の漸増現象が発生する外的条件を実験的に確かめ整理した結果を次に示す。

〈4・1〉 電界依存性 厚さ $6\mu\text{m}$ のフィルムを使って約 400V の低電位から約 $1,900\text{V}$ の高電位の範囲にわたり、帯電電流の時間特性を測定した。第3図はその結果を示し、(a)図は正帯電、(b)図は負帯電の場合である。各表面電位 V_s の一本の曲線ごとに試料を交換して測定を行なった。PETPフィルムを使って帯電電流-時間特性を求め、結果として得られた曲線は低電位領域にみられるように電流が一定値に落ち着くのに長時間かかる特性と、電流が一定値に達したのち漸次増大する漸増電流特性と、それに破壊電流とのかいいたい3種に分類できよう。電流漸増現象は正帯電の場合でだいたい $V_s = +1100\text{V}$ (平均電界 $E \approx 1.83 \times 10^8\text{V/m}$)、負帯電の場合でだいたい $V_s = -935\text{V}$ ($E \approx 1.56 \times 10^8\text{V/m}$) になると観察される。

第3図 漸増電流発生の電位と時間依存性

Fig. 3. Dependency on the surface potential and charging time to generate the gradual increase current.

第4図 漸増電流発生のフィルム厚さ依存性

Fig. 4. Dependency on film thickness to generate the gradual increase current.

〈4・2〉 厚さ効果 厚さ $6, 9, 12\mu\text{m}$ の各試料に約 $2.2 \times 10^8\text{V/m}$ の同一平均電界を印加し、漸増現象を発生させた際の帯電電流-時間特性を測定した。第4図は正、負帯電の結果を示す。図からもわかるように漸増電流は正、負帯電とも厚い $12\mu\text{m}$ よりも薄い $6\mu\text{m}$ のほうが発生しやすい。

〈4・3〉 帯電時間依存性 第3図、第4図にも見られるように、漸増電流が現われるには帯電時間がある程度必要である。電荷を試料表面に供給するための変位電流が終わり平衡電流に到達した後、なお時間が経過してから試料の導電性が増し始め、この漸増電流が観測される。

第 5 図 漸増電流発生相対湿度依存性

Fig. 5. Dependency on relative humidity to generate the gradual increase current.

〈4.4〉 相対湿度依存性 相対湿度が高いふんい気中では漸増現象が顕著に観察されたので、相対湿度が 82% と 62%、そして乾燥空気中の三つのふんい気中で帯電電流-時間特性を求めた。第 5 図は正、負帯電時の結果を示す。ここで、乾燥空気というのは PETP フィルムを 2×10^{-5} Torr の真空容器中の中に入れ室温で 24 時間放置した後、シリカゲル層(直径 30φmm, 長さ 50cm にシリカゲルをつめた層)を通して乾燥した空気を送り込んだ状態をいう。相対湿度が高い場合、正、負帯電ともに漸増電流が発生しやすいのに対し、乾燥空気中では 150 分もの帯電時間を要しても発生しなかった。

第 6 図 漸増電流発生温度依存性

Fig. 6. Dependency on temperature to generate the gradual increase current.

〈4.5〉 温度依存性 試料温度を室温の 25°C からガラス転移温度(約 80°C) 付近の 82°C まで上昇させた場合の帯電電流-時間特性を第 6 図に示す。その結果、ガラス転移温度以上の温度では漸増電流は現れない。しかし、ガラス転移温度以下ならば漸増電流は発生し、しかも 25°C よりも 40~60°C のほうがその現われ方が著しい結果となっている。第 6 図は負帯電の場合を示したが、正帯電の場合も同様な現象が見られる。

〈4.6〉 極性効果 負帯電のほうが正帯電よりも漸増電流の増加の割合が著しい。その実験例は第 3 図(a), (b) と第 4 図にも見られる。一般に漸増電流が発生しない場合でも負帯電電流は正帯電電流よりも大きい。⁽³⁾

5. 電流漸増現象の考察とそのモデル

漸増現象は時間の経過とともに試料の導電性が増し、帯電電流が増加する現象である。その発生条件についての実験結果を述べてきたが、この現象がどのような機構によるものかについて以下考察する。

〈5.1〉 漸増現象と絶縁破壊の相違 漸増電流が破壊電流でないことを詳細に述べると次のようになる。

(1) 第 2 図と第 1 表に示したように、帯電過程の漸増電流値 I と電位減衰過程の電位減衰割合から推定した電流値 $C(dV_s/dt)$ とはほぼ等しかった。ただし、 C は試料の静電容量である。

両電流の相関をとると 1 対 1 の対応関係があり、この関係が成立していることから漸増電流は電荷の漏れ電流(導電電流)であると推定される。⁽⁴⁾⁽⁵⁾ これに対して絶縁破壊時の電流は、試料の様な導電性で決まる電流値と破壊孔に集中した電流も含むから、前述の 1 対 1 の相関曲線より著しく離れている。⁽³⁾ この結果は破壊電流と漸増電流とは違うものであることを示している。

(2) 静電トナ液による表面電荷分布の観察により破壊による電荷分布の乱れを確かめた。絶縁破壊電流が観察された試料に静電トナ液をかけて電荷分布を観察すると、電荷分布の乱れから絶縁破壊のこん跡が認められる。その中心には直径が約数 μm 程度の極く小さな破壊孔が偏光顕微鏡で発見できる。⁽³⁾ これに対して漸増電流が流れただけの試料は、前述の電荷分布の乱れや破壊孔の観察はできなかった。

以上の二点より、漸増電流は破壊電流と違うと考えられる。

〈5.2〉 漸増電流の発生要因 漸増電流が発生す

る一つの目安に電流密度がある。すなわち、この電流漸増現象は PETP 試料では電流密度がおおよそ $6 \times 10^{-7} \text{ A/m}^2$ 以上になると現われ、導電率がある程度以上大きくなった状態でないと発生してない。電流漸増現象は、この導電率 σ が時間経過とともに増大していくものであるから、キャリア濃度の時間増大と移動度の時間増大によるものとが考えられ、導電率は次式で表わされる。

$$\sigma(t) = en(t)\mu(t) \quad (\text{v/m}) \quad \dots\dots\dots (1)$$

ただし、 e : 電荷(C), $n(t)$: キャリア濃度 (m^{-3}), $\mu(t)$: 電荷の移動度 ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)

ここで漸増電流を起こす要因として、キャリア濃度が支配的になるのか、移動度が支配的になるのかが問題となる。この両者を定量的に区別することは現在のところ困難であるが、後述の〈5.5〉節のところで定性的に述べる。

〈5.3〉 漸増電流の活性化過程 しばらく時間を固定した導電率 σ の活性化過程を考え、次式で示すことにする。

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ただし、 ϕ : 電荷が移動または発生するための活性化エネルギー(eV), k : ボルツマン定数 (J/K), T : 絶対温度($^\circ\text{K}$), σ_0 : $\phi=0$ に対する導電率(v/m)

第7図は表面電位 $V_s = \pm 1,000 \text{ V}$ の場合の漸増電流発生前と発生後の温度特性を示し、第2表はこの図から得られたおのおのの活性化エネルギーをまとめて示す。

第7図 漸増電流発生前後の電流-温度特性
Fig. 7. Current-temperature characteristics at before and after to generate the gradual increase current.

第2表 漸増電流発生前と後の活性化エネルギー

Table 2. Activation energy to move for carrier at condition which is the before and after to generate the gradual increase current.

表面電位 $V_s(\text{V})$	漸増電流発生前 $\phi_1(\text{eV})$	漸増電流発生後 $\phi_2(\text{eV})$
+1,000	0.88	0.67
-1,000	0.87	0.61

漸増電流発生前 ($V_s = \pm 1,000 \text{ V}$) の温度特性は厚さ $6 \mu\text{m}$ の同一試料で各温度 T における平衡電流値 I をプロットしたものであり、この場合の活性化エネルギー ϕ_1 は $\log I \sim 1/T$ 曲線の傾きから求めた。これに対して漸増電流発生後の温度特性に供した試料は、温度特性を求める前に室温で $V_s = \pm 1,200 \text{ V}$ として、50% 漸増を行なわせた後、 $V_s = \pm 1,000 \text{ V}$ として各温度における平衡電流値をプロットして $\log I \sim 1/T$ 曲線を得た。この場合、一度 $V_s = \pm 1,200 \text{ V}$ で漸増電流が発生した試料は、より低い $V_s = \pm 1,000 \text{ V}$ の電位にしたとき、別の試料で同一の $V_s = \pm 1,000 \text{ V}$ (漸増電流は発生しない) としたときよりも電流値は大きく、また、その電流は時間的に漸増せず平衡電流値となる。同様にグラフの傾きから求めた ϕ_2 が発生後の活性化エネルギーである。ここで 50% 漸増とは、第1図に示されるような帯電電流が最小電流値よりも 1.5 倍に漸増した状態をいう。

漸増発生後の活性化エネルギー ϕ_2 のほうが発生前の ϕ_1 より小さい値を示している。そして、ガラス転移温度 ($T_g \approx 80^\circ\text{C}$) 付近になると両曲線は合致し、 T_g 以上になると ϕ_2 は ϕ_1 と等しい値、すなわち漸増電流発生前の活性化エネルギーにもどってしまう。この現象の説明は〈5.5〉節に詳述する。

〈5.4〉 漸増現象の回復性 漸増現象が発生した試料の導電率は 100 時間にわたり相対温度が $50 \sim 70\%$ の室温に放置しただけでは、漸増前の状態にもどるといった回復性はなかった。漸増電流発生後は活性化エネルギーが小さくなっていることと、温度特性をとった場合ガラス転移温度 T_g でその値が漸増電流発生前にもどるという結果から、 T_g 以下の温度 $T = 70^\circ\text{C}$ において「焼なまし処理」を行ない、導電率の回復を観察した。第8図はその結果を示す。実験順序と結果を説明すると次のようである。

曲線 ① は +1,200 V で帯電中の電流を示し、漸増電流発生前で帯電を停止している。その後の電位減衰曲線を ①' に示す。引き続き、同一表面電位で帯電中の電流をじゅうぶんに漸増させてから (曲線 ②) 電位減衰を測定する。(曲線 ②') その結果は ①' よりも ②'

第 8 図 温度焼なまし処理による電気的特性の回復性

Fig. 8. Recovery of electric properties by temperature annealing.

のほうが電位減衰量は大きい。すなわち、漸増現象のため試料の抵抗率が下がっており、逆にいえば導電性は増している。次に同一電位で帯電すると流れる電流は②の最終電流より幾分大きい。(曲線③)ここでは漸増電流となる前で帯電を停止している。その後の電位減衰曲線③'の減衰量は②'よりも大きくなっている。次にガラス転移温度 T_g より低い 70°C で約 12 時間加熱し焼なまし処理を行ない、自然冷却により室温にもどす。その後、同一電位 1,200 V より帯電を行なうと、その電流(曲線④)は第 1 回目帯電の曲線の近くにもどり、電位減衰曲線(曲線④')も曲線①'に近づき導電率がもとの値に回復している。このような回復性は負帯電においてもみられる。

この温度処理により吸着水分が放出して導電性が回復するものと考えられるので、試料の真空乾燥処理を行ない吸着水分の効果を確かめた。

真空乾燥処理は次のような順序で行なった。第 9 図は負帯電の結果を示すが、正帯電の結果も同じである。焼なまし処理と同様な実験順序で③'の電位減衰測定を行なったのち、温度を上昇させず室温 23°C とし、試料を 2×10^{-5} Torr の真空中に 40 時間放置して、相対湿度約 60% の大気を流入させるという真空乾燥処理を行なった。その結果は温度処理のような導電率の回復はみられなかった。

第 9 図 真空乾燥処理による電気的特性の回復性

Fig. 9. Recovery of electric properties by drying in vacuum.

上述の二つの実験は、いずれも漸増電流を発生させた後に温度上昇と真空乾燥により吸着水分の放出という過程を行なっている。試料が室温で大気圧状態にもどされたときは同じように再び水分吸着が行なわれるだろう。しかし、実験結果は真空乾燥処理では導電率の回復はなかったのに対して、焼なまし処理のほうはこの回復があったことを示している。

焼なまし処理のほうは加熱過程において吸着水分が放出するほかに、導電性を回復させる現象が起きていることが推論できる。

〈5・5〉 電流漸増現象のモデル 電流漸増現象に関して述べてきたことをまとめると次のようになる。

- (1) 漸増電流は絶縁破壊電流と違う。
 - (2) 電流漸増した試料と漸増以前の試料とでは、導電率の活性化エネルギーは前者のほうが小さくなっている。
 - (3) T_g 以下で漸増電流が現われ、 T_g 以上になると漸増電流は現われていない。そして、漸増電流発生前と後の活性化曲線は T_g 付近で合致している。
 - (4) 漸増現象が発生した試料を T_g 温度付近で焼なまし処理をすると、導電率はもとの値に回復する。
- 以上のまとめから、漸増現象がキャリアの発生によるものか、移動によるものか厳密な判断はつきかねるが、移動度 μ の変化によるものと考えて説明すると、以下に述べるように実験結果の説明ができるので、以

後は移動度に関した問題として取り扱うこととする。

ここで、キャリアが高分子中を移動するモデルを考えるにあたり、PETP 高分子構造の一般的特性および力学的特性として粘弾性の応力緩和特性などについて簡単にふれておく。

(5) ガラス転移温度 T_g が室温 T_R より高く、ガラス状態にある場合、高分子の鎖状セグメント運動は凍結されており熱運動をしていない。これに対して、 T_g よりも高温のゴム状態にある鎖状セグメントは熱運動が活発である。今回の実験に供した PETP 試料は $T_g \approx 80^\circ\text{C}$ であるので、漸増電流はガラス状態において観察されている。

(6) 一般に材料のヤング率 (= 応力/ひずみ) が温度と時間により変化するという応力緩和特性があり、よく知られている。(4) 項に述べたように導電率が長時間焼なまし処理により回復したということは、上述のヤング率の応力緩和特性とよく似たところがある。以下に第 10 図を使って応力緩和の一般特性の説明をする。

第 9 図⁽⁶⁾ が応力緩和特性であり、縦軸はヤング率 (Y) の対数を、横軸に応力を加えてからの時間 (t) の対数を、パラメータとして試料温度をとっている。ヤング率が大きいことはひずみ量が小さいことであり、逆にヤング率が小さいことはひずみ量が大きいことを示すものである。第 10 図に示す応力緩和曲線は無配向急冷され、結晶化度がだいたい 5% の PETP について示されたものである。⁽⁹⁾ 今回使用の PETP は両軸配向であり、幾分特性は異なるが、説明のため取り上げた。

以上述べてきた実験結果と材料の一般的特性から、次に述べるような電流漸増現象モデルを考えてみた。

最初に漸増電流の発生に関する説明を第 11 図に示すモデルを使って行なう。図中の右側に示される円形は無定形領域の鎖状セグメント分子の断面を示してい

第 10 図 PETP の応力緩和特性

Fig. 10. Stress relaxation characteristics of PETP film.

第 11 図 電流漸増現象モデルの説明図

Fig. 11. Model diagram explaining the current gradual increase phenomena.

る。キャリアはセグメント間のすき間が狭いところ (図中の x 軸上の b) や離れているところ (x 軸上の a, c) を通過することになる。 a, c の場所を通過するときキャリアのもつエネルギーは小さくてすみ、移動障壁も低い。これに対して b のところを通過するとき、キャリアは大きなエネルギーを持たないと通過できなくなり移動障壁も高い。

もし、キャリアが障壁の高い b の場所を通過しようとしたとき、本来なら高い障壁をこえるところを、キャリアは電界からじゅうぶんなエネルギーを得ているので、凍結している鎖状セグメント分子を変位させてしまうとする。その結果、鎖状セグメント分子間は広がり、移動障壁が $\Delta\phi$ だけ下げられた状態になり、後続のキャリアの移動が容易となる。変位した鎖状セグメント分子はもとの低いエネルギー状態にもどろうとするが、依然として凍結されたままの状態にあるのですぐにはもどれない。変位した鎖状セグメント分子は内部応力を持ったままの状態でそこにとどまることになる。

このように障壁が低められ、キャリアが移動しやすい導電性の高い通路が時間とともに幾つか形成されていくために電流の漸増現象が現われるものと考えた。移動度は

$$\mu = \mu_0 \exp \left(-\frac{(\phi - \bar{\Delta}\phi)}{kT} \right) \dots \dots \dots (3)$$

となり、 $\bar{\Delta}\phi$ だけ平均的に移動障壁が下げられたと考える。その結果、平均的な活性化エネルギーの減少分 $\bar{\Delta}\phi(t)$ は時間とともに変化するから、移動度も時間とともに変わり電流が漸増するものと考えた。

次に、第 6 図に示されるように T_g 温度以上では漸増電流が発生しないこと、また第 8 図に示されるよう

に焼なまし処理により導電率が回復したことの現象の説明を行なう。すなわち、低められた障壁 $\Delta\phi$ が時間と温度の効果によりもとの位置にもどり回復することを、上述のモデルと第 10 図の応力緩和特性を用いて説明を試みる。

(a) 最初に第 9 図で示されるように、室温 25°C で 40 時間放置しても導電率が回復しないことを考えてみる。

第 10 図の横軸の時間軸は応力を加えてからの時間ととっているが、電荷帯電により電界を加えることはキャリアが試料を構成している鎖状セグメント分子に対して応力を加えるものと等価であるので、電界印加後の時間としてもよい。室温 25°C で帯電を開始して電界を加えてから、帯電を停止して 40 時間放置した状態というのは第 10 図 A 点に相当する。変位を受けて凍結状態にある鎖状セグメント分子の持つ内部応力に対しては、温度 25°C での熱エネルギーでは 100 時間以上の長時間を要してもひずみが小さい。(ヤング率 Y が大きい) このひずみ量が小さいという結果は、電界を加えて変位させた鎖状セグメント分子は室温では再変位してもとの位置にはもどれないことを示している。したがって、鎖状セグメント分子間は広げられたままの状態が続き、依然としてキャリアは移動しやすいので導電率は回復しないことになる。

(b) 70°C で 12 時間放置して焼なまし処理した場合、導電率は回復した。温度 70°C で帯電開始以来電界は 15 時間くらい印加されているので、この状態は図中 B 点に相当している。B 点は 70°C で 10 時間以上時間が経過すれば大きなひずみ量が起り、ヤング率が小さくなっている状態である。70°C という温度は前述の $T_g=80^\circ\text{C}$ よりも低く、ガラス状態にあるから鎖状セグメントは凍結している。しかし、高分子粘弾性の応力緩和特性における温度-時間換算則⁽⁷⁾の考えから述べると、ガラス状態とみなされている 70°C においても、時間が経過すれば鎖状セグメント分子の運動は起り、10 時間以上の時間を要すればゴム状態とみなせるところまできて、ひずみ量も大きくなり、ヤング率は小さくなると説明されている。このように考えると、図中 B 点は電界で変位を受けて凍結状態になっていた鎖状セグメント分子がじゅうぶん再変位でき、再び室温にもどされたとき、その鎖状セグメント分子は漸増電流を発生させる以前の位置にもどることができる。こうなるとキャリアの移動障壁は再び高くなるから導電率は回復し、帯電電流も小さくなり、電位減衰も小さくなることが説明できる。

(c) ガラス転位温度以上になると漸増現象は見ら

れなかった。(第 6 図) ゴム状態になると鎖状セグメント運動の緩和時間は秒程度になるので、この状態は図中 C 点に相当する。この温度において鎖状セグメント分子の変位が起きたとしても、すでにゴム状態にあるから、秒時間の程度以内においてすぐに再変位してしまう。したがって、後続のキャリアが同じ通路を通ろうとしても障壁はすでにもとの位置にもどっているために、漸増電流の発生はしないのであろう。

第 7 図において、漸増電流発生前後の活性化エネルギーに違いのあったものが、 T_g 温度で一致することの説明にもこの考えは使える。すなわち、漸増電流発生後の活性化エネルギー ϕ_2 は鎖状セグメント分子の変位により低くなった移動障壁を測定していることになり、 T_g 温度になると短時間のうちに再変位が起きて移動障壁は漸増前の状態にもどるものと考ええると、活性化エネルギーは漸増発生前の ϕ_1 にもどることになる。

(d) 漸増電流は高電界のとき発生しやすい。高電界中ならばキャリアが鎖状セグメント分子を変位させるためにじゅうぶんなエネルギーを外部電界から得ることができるであろう。金属電極系電界印加の場合なら、すでに試料の欠陥により絶縁破壊を起こしている電界である。したがって、電流漸増現象は帯電電荷による高電界印加のとき顕著に現われるものと考えられる。

(e) 試料厚が薄いほど漸増電流が発生しやすく、なおかつ、長時間経過のしたほうが電流値は大きい。この厚さ効果を説明すると、変位によってできる導電性の通路は薄いほうが早く下部電極に到達し、しかもその通路は数多くできることになる。厚ければ到達するのに時間も要することになり、漸増電流は発生しにくいことになるであろう。

(f) 相対湿度が高いとき漸増電流は発生しやすい。表面にたい積されているキャリアは表面水分のため体積中移動しやすい通路の入口まで、移動が容易であると考えている。この説明として、次の実験を試みた。

- (i) 試料の上面に水をのせた場合
- (ii) 試料の下面と電極の間に水を入れた場合
- (iii) 湿度が 相対湿度 = 45% の場合

の三つの条件下で電位減衰を調べた結果、減衰初期の電位減衰の緩和係数 $(1/V_s)(dV_s/dt)t=0$ の値は (i) の場合は $3.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、(ii) の場合は $3.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 、(iii) の場合は $1.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ となり、(i) の上面に水をのせた場合のときがいちばん減衰割合が大きい結果となっている。(i) と (ii) は体積中に水がはいったた

めに減衰を支配する割合は同じと考えられるので、今回の実験では表面水分の影響により電荷の表面移動が容易となっているものと考えた。したがって、キャリア注入が容易となり、高電界であれば鎖状セグメント分子の変位の数も多いので、漸増電流が顕著に発生するであろう。

以上のように電流の漸増現象をキャリアが移動障壁を下げるため起こると考え、またこの現象の温度特性を高分子の粘弾性特性から説明を試みた。しかし、これはあくまで一つの考え方であり、キャリアの大きさと移動空間の問題、またキャリアの持つエネルギーが凍結されている鎖状セグメント分子を変位を起こすにじゅうぶんであるからといった基本的な問題は残されている。

最後に、正極性帯電よりも負極性のほうが漸増電流が発生しやすいという極性効果に関しては、現在のところまだじゅうぶんな観察ができず、結論するまでにいたっていないので、今後、研究を続けたい。

6. む す び

帯電電荷により PETP に電界印加した際、ある条件のもとでは帯電中の電流が一度平衡値に達したのち電流増大を始めるという電流漸増現象が観察された。この現象は金属電極による電界印加ではすでに絶縁破壊を起こしているような高電界であるので、今まで発見できなかったものと思われる。

このような高電界中でキャリアが移動する際に、移動障壁はもはや一定でなく、キャリアは鎖状セグメント分子の変位を引き起こさせ移動障壁を下げ、キャリアの移動を容易にする通路を形成するというモデルを考え、帯電電流の漸増現象の説明を試みた。このモデルは試料の体積中や表面層の部分においても考えている。

この際、高分子材料の粘弾性の応力緩和特性を使うことにより、電流漸増現象の温度と時間に対する幾つかの説明を容易にすることができる。これによると、高分子の高電界電気伝導および長時間過程を経る絶縁破壊（トリー破壊）を論ずる際に、材料の粘弾性的特性が重要な役割を果たしていることを示唆している。

本研究の一部は昭和 45 年度文部省科学研究費の援助により行なわれた。なお、実験に協力された研究室卒業生の皆さんに感謝の意を表します。

(昭和 46 年 7 月 5 日受付, 同 46 年 11 月 24¹日再受付)

文 献

- (1) 電気学会: 第 2 回電気絶縁材料シンポジウム予稿集[A] (昭 44-10)
- (2) 電気学会: 第 3 回電気絶縁材料シンポジウム予稿集[I] (昭 45-9)
- (3) 高田・塚・鳥山: 電学誌 91, 249 (昭 46-2)
- (4) 高田・北村: 電子写真学会第 25 回研究討論会 17 (昭 45-6)
- (5) 高田・北村・塚・鳥山: 電子写真 (投稿中)
- (6) 高分子学会編: レオロジーハンドブック 82 (昭 40) 丸善
- (7) 角戸, 他: 高分子の構造と物性 167 (昭 38) 丸善

正 誤

森田慎三・沢 五郎・水谷照吉・家田正之: 「グロー放電間接法によるパラキシレン重合薄膜の電気伝導」に対する中田 修氏の討論に対する回答

[Vol. 92-A, No. 2, Feb., 1972, p. 74 掲載]

p. 74 の第 1 図および第 2 図は図のみの入れ換えが正しいので訂正します。