UDC 621.315.616.96.015.51-416

論 文

49-A 35

高分子絶縁フィルムの破壊遅れ時間とその温度特性

愛媛大学 木 谷 勇
愛媛大学 有 井 清 益

1. ま え が き

固体絶縁物の破壊機構についての研究は、これまで数多くなされてきているが、その本質的な破壊機構については十分には知られていない。特に高分子のような非晶質物質においては、高電界中における電荷担体の物理的ふるまい（寿命、移動度など）について未知な点が多い。筆者らは、固体絶縁物の本質的な破壊機構を知るために、気体放電の研究によく用いられる破壊遅れ時間を観測する方法を、非常に立上りの鋭い（約1ns）パルサーを用いて試みた。これまで室温においてポリエチレン（PE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネイト（PC）の三種の高分子と、分子性結晶であるマイカ（Muscovite Mica, Phlogopite Mica）を用いて測定を試み、一応の成果を修めた⁽¹⁾。次に、より物性的な意味を知るためには、測定温度を大きく変えることが有効であると考え、77Kの低温から373Kの高温に至るまでの広範囲な温度領域で、高密度ポリエチレンを中心に測定を試みた。

固体絶縁物の破壊強度の温度特性は、アルカリハライドのようなイオン結晶では、 $\partial F_b / \partial T > 0$ (F_b : 絶縁破壊電界強度, T : 絶対温度) となる低温領域と、 $\partial F_b / \partial T < 0$ となる高温領域とに分けて考えられている。その定性的理解は、低温においては電極より注入された電子は、固体内での移動が容易で、電界により加速されやすく、高速電子となる。その高速電子が原

子との衝突において新たな電子を産みだし、電子がなだれと発展して破壊に導かれると考えられている。温度上昇とともにフォノンとの衝突の確率が増し、平均自由行程が短くなり、電界より得られるエネルギーが小さくなり、原子との衝突において新たな電子を産み出すことが困難となる。したがって、電子がなだれが起これにくくなり、温度上昇とともに破壊強度が上がると考えられている。さらに高温になると、Frölich 氏⁽²⁾の論ずるところによれば、伝導帯中での電子数が増大して、格子との衝突確率よりも電子間衝突の確率が増し、多数の熱電子の協合作用により固体が不安定状態となり破壊に導びかれるとしている。

高分子についても、多くの種類について絶縁破壊強度の温度特性が測定されているが、その多くはガラス転移点あるいは軟化点など、弾性率が低下する温度点で急激に絶縁破壊強度が低下する例が多い⁽³⁾。宮入氏ら⁽⁴⁾がパイレンなどを添加したポリエチレンと無添加ポリエチレンを比較しつつ、直流およびインパルスでの破壊電界強度の温度特性を求めている。それによれば、無添加ポリエチレンのインパルス破壊は約200Kを境いに、それ以上では $\partial F_b / \partial T < 0$ 、それ以下ではわずかに $\partial F_b / \partial T > 0$ となっている。

筆者らの得た結果においても、後述するラウエプロットより得られた破壊確率の目安となる統計遅れ時間(t_s)と破壊電界との関係より、 $t_s = 10^{-8}$ sでの破壊電界強度を求め、その温度特性を得たが、宮入氏らが得た結果と同様の結果であった。

すでに報告⁽¹⁾したとおり PET や PC では、室温においても電極材料により統計遅れ時間に差がみられるのに対して、PE ではその効果を得ることができなかった。ところが、PE においても170K以下の低温で

Breakdown Time-Lags and Their Temperature Characteristics of Polymer. By I. KITANI, Member & K. ARII, Member (Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering Ehime University).

木谷 勇: 正員, 愛媛大学工学部
有井清益: 正員, 愛媛大学工学部

は電極材料効果が見いだされた。

破壊に要する最小時間である形成遅れ時間については、シンクロスコープを 100MHz から 500MHz に変えて、時間分解能が向上したので、より詳しく検討した。高密度 PE においては、77K で、測定電界強度ではいずれも 500ps 以下であった。298K においては 6.4MV/cm で約 1ns、373K では 4.6~5.0 MV/cm で約 1ns であった。

2. 実験方法

用いたパルサーは、これまで報告してきたと同様⁽¹⁾に Fletcher 氏の開発⁽¹⁾⁽⁵⁾した高気圧スイッチ（三点球ギャップ）方式による立上り約 1ns のパルサーである。

用いた試料は高密度 PE スミカセンハード（厚さ $18 \pm 1\mu$ および $28 \pm 1\mu$ ）と PET（厚さ $24 \pm 1\mu$ ）である。これらの試料に Au あるいは Al を真空蒸着した点など、電極構成も前回と同様⁽¹⁾である。

温度制御は、77K は液体窒素中で測定し、170K はシリコン油中に試料を組み入れたセルを液体窒素中に 1 時間放置して、試料近傍が 170K に飽和することをあらかじめ熱電対により確かめたうえで行なった。215K は試料パラフィンでモールドしたものを、ドライアイスとメチルアルコール混合体中で放置したのち測定を行なった。高温部は熱制御しえる恒温油槽中に試料を組み入れたセルを放置して、試料近傍が指定温度になっていることを水銀温度計で確認したのち測定を行なった。

同一試料と見なしえる 20~25 個の試料に対して同一電圧パルス印加して、その破壊時点をシンクロスコープ（Tektronix-7904, 500MHz）で観測した。時間 t までに破壊しなかった試料数 n_t と、全試料数 n との比 n_t/n を縦軸に対数目盛でとり、横軸に時間 t をとる、いわゆるラウエプロットを行ない整理した。気体放電のような電子なだれによる破壊では、次のような関係が成立することはよく知られている。

$$\frac{n_t}{n} = \exp\left(-\frac{t-t_F}{t_s}\right) \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 t_F は破壊に要する最小の時間で、形成遅れ時間と呼ばれ、 t_s は統計遅れ時間で、破壊遅れのばらつきの度合いを表わす。この関係は $\log n_t/n$ と時間 t の関係、すなわちラウエプロットが直線となることを示している。塩化カリウム (KCl) およびイオウ (S) のような結晶体においても、この関係が成立することは、犬石氏ら⁽⁶⁾による実験で得られている。高分子においては、筆者らが室温においてパルス印加後、比較

的時間経過の少ない時点までは、直線性の良い結果が得られることをすでに報告⁽¹⁾している。

今回の報告では、温度範囲を広く取ったため、直線性が失われる可能性も考慮して、統計遅れ時間を単なる破壊強度の目安と考えて、得られたラウエプロットの全時間領域（0~100ns）を含め、最小二乗法で近似直線を求め、(1)式に適用させ統計遅れ時間を求めた。

形成遅れ時間 t_F については、前回の報告ではラウエプロットにより得られた直線が $n_t/n=100\%$ の軸を切る時点を t_F としたが、 t_F の絶対量が小さいため誤差が大きく、かつ再現性に乏しいため、今回は同一条件で行なった実験で最も遅れ時間の短かったものを形成遅れ時間 t_F として採用した。

3. 実験結果と検討

〈3・1〉 統計遅れ時間と温度特性 高密度 PE (18 μ または 28 μ) のラウエプロットを例として第 1 図~第 3 図に示した。第 1 図は 170K の結果、第 2 図、第 3 図はそれぞれ 298K、373K の結果である。これら

第 1 図 ラウエプロット図

Fig. 1. Laue plot.

第 2 図 ラウエプロット図

Fig. 2. Laue plot.

第3図 ラウエプロット図

Fig. 3. Laue plot.

第4図 統計遅れ時間と破壊強度との関係

Fig. 4. Plot of the breakdown strength against the statistical time-lags.

のラウエプロットより、前章で述べたようにして統計遅れ時間 t_s を求めた。得られた t_s と電界強度との関係を、高温部について第4図に例として示した。この図より、同一条件においては電界強度が高くなるにつれて統計遅れ時間 t_s は小さくなっている。統計遅れ時間が小さいことは破壊確率が高いことであり、当然の結果である。また室温以上では、同一電界強度に対して温度上昇とともに統計遅れ時間が小さくなっていることがわかる。したがって、温度上昇とともに破壊電界強度が下がることがわかる。

第4図で示されるような電界強度と統計遅れ時間の関係から、統計遅れ時間 $t_s = 10^{-8}$ s となる電界強度を求め、その温度特性を高密度 PE について示せば第5図のようになる。この電界強度は、形成遅れ時間 t_F を無視して、幅 10^{-8} s の単一パルスによる破壊の実験を行なえば、この電界強度においては平均として 63.1 % の試料が破壊することを意味する。

この図より $t_s = 10^{-8}$ s となる破壊電界強度は 170 K

第5図 統計遅れ時間 $t_s = 10^{-8}$ s における破壊強度の温度依存性Fig. 5. The temperature dependence of the breakdown strength at the statistical timelag, $t_s = 10^{-8}$ s.

以下で $\partial F_B / \partial T > 0$ 、それ以上で $\partial F_B / \partial T \leq 0$ となることがわかる。この結果は、宮入氏ら⁽⁴⁾が無添加ポリエチレンについて行なったインパルス破壊の結果と類似のものである。ただし第5図で示される結果は、室温以上では試料厚さが 28 μ 、室温以下では 18 μ で実験されている。室温において、18 μ の試料の結果のほうが 28 μ の結果より破壊電界強度が低くなっている。この原因は、試料の表面あらさが試料の厚さにかかわらず一定であるため、試料の厚さが小さい 18 μ の試料のほうが表面あらさの占める割合が大きく、実質的な電界強度は 28 μ の試料の場合より大きくなっているためと考えた。しかし、表面あらさの数値を知ることができないので細かい論議をすることはできない。

〈3・2〉 電極効果 これまでは Au 蒸着電極試料のみの結果を述べてきたが、蒸着電極を Au から Al に変えて得た結果と比較して述べる。すでに報告した室温での結果において、PET および PC では Au 電極試料より Al 電極試料のほうが破壊しやすいのに対し、PE では電極材料の差による結果の違いはみられないことが明らかにされている。しかし、PE においても 170 K あるいは 77 K の低温においては、電極効果が存在することが見いだされた。

第6図に 170 K および 298 K における Au 電極試料と Al 電極試料についての電界強度と統計遅れ時間との関係を示した。この図より、室温 (298 K) では電極材料によって特性の差はみられないが、170 K では明らかに Al 電極のほうが同一電界強度に対して統計遅れ時間が小さく、したがって、破壊しやすいことが示されている。また第7図において、77 K においても電極効果が存在することを示した。しかし 215 K 以上

第 6 図 統計遅れ時間と破壊強度の関係

Fig. 6. Plot of the breakdown strength against the statistical time-lags (the electrode effect).

第 7 図 統計遅れ時間と破壊強度の関係

Fig. 7. Plot of the breakdown strength against the statistical time-lags (the electrode effect).

の温度では、いずれも室温と同様に電極効果がないことが判明している。

PET では室温において電極効果が存在するが、373 K の高温ではその効果が消失する。第 8 図に、その結果を統計遅れ時間と電界強度の関係より示した。

これらの結果にみられる電極効果、すなわち、電極材料による統計遅れ時間の差は、Au の仕事関数 ($\phi_{Au} = 4.9 \text{ eV}$) と、Al の仕事関数 ($\phi_{Al} = 4.4 \text{ eV}$) との差によるものと考えられる。単一電子なだれによる破壊の場合は、統計遅れ時間は次式で与えられる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

$$t_s = 1/\nu_0 \exp \{N_e / \exp(\alpha L)\} \quad (2)$$

ここで、 ν_0 は単位時間に陰極より注入される初期電子数、 N_e は破壊に必要な電子なだれの大きさ、 α は衝突電離係数、 L は電子なだれが N_e 個に成長する距離である。

筆者らの実験においても電極効果がある場合、単一電子なだれと考え、(2)式が適用しえるならば初期電

第 8 図 統計遅れ時間と破壊強度の関係

Fig. 8. Plot of the breakdown strength against the statistical time-lags (the electrode effect).

子数 ν_0 は明らかに電極材料の仕事関数の関数である。電極より電子が注入される機構は、ショットキー効果と電界放出機構とが考えられるが、筆者らが測定しているような高電界では電界放出機構が支配的であることは、すでに報告したとおりである。

電界放出機構による注入電子数は、次式で与えられる⁽⁸⁾。

$$\nu_0 = \frac{2.2e^2F^2}{8\pi h\phi} \exp \left(-\frac{8\pi V\sqrt{2m}\phi^3}{2.96heF} \right) \quad (3)$$

ここで、 ϕ ：電極と試料間の仕事関数、 e, m ：

電子の電荷量と質量、 h ：プランク定数、

F ：電界強度。

電極と試料間の仕事関数 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi = \phi_m - \chi_i \quad (4)$$

ここで、 ϕ_m ：電極金属の仕事関数、 χ_i ：試料の電子親和度

いま PET の電子親和度を 2.0 eV とすると⁽⁹⁾、Au 電極の場合 $\phi_{Au} = 4.9 \text{ eV}$ であるから、(4)式により ϕ は 2.9 eV 、Al 電極の場合は 2.4 eV となる。電界強度 F を $8 \times 10^6 \text{ V/cm}$ として、(3)式を用いて Al 電極の場合に注入される初期電子数 $\nu_{0(Al)}$ と、Au 電極の場合に注入される初期電子数 $\nu_{0(Au)}$ との比、 $\nu_{0(Al)}/\nu_{0(Au)}$ を求めると 4.0×10^4 となり、Al 電極から注入される電子数のほうがはるかに多い。電極より注入される電子が破壊に寄与する電子なだれ破壊であれば、統計遅れ時間 t_s は電極材料の仕事関数の影響を受ける訳で、筆者らの実験においても電極効果がある場合、電子なだれによる破壊であると考えている。

PE の 215 K 以上の温度における結果、あるいは PET の 373 K の結果のように、電極効果が存在しな

い場合についても考察してみる。PE のような高分子の高電界電気伝導は、Poole-Frenkel 効果により試料内部より放出された電子によるものとされている。

PE の場合、田中氏ら⁽¹⁰⁾によれば伝導帯の下 2eV のところにあるドナー準位から放出された電子が、ホッピングしながら移動しているとしている。ところで筆者らが測定しているような短時間で破壊に至るような著しい高電界の場合は、内部より放出される電子数も非常に多いと考えることができる。試料内部より電子が放出される確率は、温度上昇とともに指数関数的に増加するので、ある温度以上では電極より注入される電子数より試料内部から放出される電子数のほうが多くなり、試料内部から放出される電子のほうが破壊に寄与する可能性が大きくなると考えられる。高密度 PE の場合 170K 以下では電極効果がみられ、215K 以上ではその効果がみられず、また PET の場合、室温 (298K) では電極効果が存在したのに対して、373K の高温ではその効果が消失した結果は、初期電子の由来の違いによるものであると考えられる。また、このような電極効果が消失する温度と分子鎖運動形態の変化する温度 T_g (PE で 230K, PET で 370K) が比較的近い点も、分子鎖形態が破壊機構の変化に及ぼす可能性があると思われる。

第 5 図において、電極効果が消失する 215K 以上の温度では、 $\partial F_B / \partial T \leq 0$ となっている事実は、PE 試料内部より放出される電子数の増加によると考えられる。これらの理由から、電極効果のない領域においても初期電子が試料内部から放出される点で、電極効果がある低温での領域と異なるが、電子がなだれの破壊と考えて不十分ではない。また、得られたラウエプロットが電極効果のない領域でも、近似的に (1) 式の関係を満たしている点も、電子がなだれの破壊であることを示唆している。

ここで、他の破壊機構による可能性について検討してみる。純熱破壊の可能性については、筆者らが測定を行なっている非常に短時間の破壊現象では考えられないことはすでに報告した。Frölich 氏⁽²⁾の論じている熱電子破壊においても、ns のような短時間での破壊は考え難く、もし、そのような短時間での破壊が起こりえても、その過渡的現象は論じられておらず、また同一条件において 1ns で破壊する場合もあれば、100ns で破壊する場合もあるといった破壊遅れ時間のばらつき、すなわち (1) 式を満たしうことは説明が困難である。

〈3・3〉 形成遅れ時間と移動度 前章で述べたとおり、今回の報告では形成遅れ時間は同一条件におい

て行なった測定で最も遅れ時間の短かったものを形成遅れ時間として採用した。

77K での PE の形成遅れ時間は著しく小さく、500 ps 以下であるため、筆者らの測定能力の範囲外である。室温 (298K) では 6.4×10^6 V/cm において、373K では $4.6 \sim 5.0 \times 10^6$ V/cm において形成遅れ時間 $t_F = 1$ ns を得た。得られた形成遅れ時間から、なだれ破壊における理論から得られる次式を用いて移動度を求め第 1 表にまとめた。

$$\mu = d / F t_F \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 μ : 移動度、 d : 試料厚さ

第 1 表によれば、298K, 5.7×10^6 V/cm のとき最小値 $0.12 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ であり、他の場合いずれもそれ以上である。ところで、高分子の高電界電気伝導は前節でも述べたとおり、一般にはホッピングモデルにより考えられている。しかし、その理論的性質から考えて、その移動度は $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ 以下であるとされている⁽¹¹⁾。また実験結果においても、 $10^{-3} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ とその理論を裏づけている^{(12)~(14)}。しかるに、筆者らの得た移動度ははるかに大きく、むしろ結晶体に適用されるバンドモデルにより得られる値に近いものである。しかし、比較的結晶性が良いとされている PE においても結晶の乱れは大きく、バンドモデルを単純に適用することはできない。高電界中でのキャリアの移動がホッピングモデルによるものであるとすれば、筆者らの得た移動度が一般に得られる値よりも大きい理由を検討してみよう。

ホッピングモデルによる移動度が小さくなる原因は、ある状態に電子がトラップされる期間に大きく支配されているためである。見かけ上の移動度 μ_a は、真の移動度 μ_b と次のような関係を持つ。

$$\mu_a = \mu_b \exp(-E_T/KT) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 E_T : トラップの深さ、 K : ボルツマン定数

第 1 表 高密度 PE の形成遅れ時間と移動度

Table 1. The formative time-lags and mobility in high density polystyrene.

厚 さ	温 度	電界強度 ($\times 10^6$ V/cm)	形成遅れ時間 (ns)	移 動 度 ($\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$)
18 μm	77K	5.5~6.0	0.5 以下	—
28 μm	298K	5.7	4	0.12
		6.0	2.5	0.18
		6.4	1	0.44
		4.3	2	0.33
	373K	4.6	1	0.61
		5.0	1	0.56

真の移動度 μ_0 はトラップから励起されたキャリアが伝導帯中を走るときの移動度と考えている。また、指数関数の項はキャリア（電子）がトラップから伝導帯へ励起される確率を表わしている。トラップの深さ E_T は高電界中では Poole-Frenkel 効果により、見かけ上、次式のように小さくなる⁽¹⁵⁾。

$$E_T' = E_T - \left(\frac{e^3 F}{\pi \epsilon} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 E_T' ：見かけ上のトラップの深さ、

F ：電界強度、 ϵ ：誘電率

特に筆者らの測定しているような著しい高電界ではその効果も大きく、 μ_0 は μ_0 に近づいてくる。これらのことはあくまで統計的な問題であり、個々の電子に着目すれば長期間トラップされた状態にある電子もあれば、伝導帯中を長い距離の間トラップされることなく走る電子も存在しうると考えられる。筆者らが測定しているような非常に短い時間で破壊せしめるような高電界では、そのような高いエネルギーを持つ高速電子の存在する確率も高く、このような高速電子が他原子との衝突において新たな電子を産みだし、電子なだれに発展し、破壊現象のような非線形現象が起こると考えられる。したがって、筆者らの得た移動度はホッピングしたり、トラップされたりしてさまざまな速度で走る電子の中で、伝導帯のような状態密度の高いエネルギー状態を、他原子との衝突で新たな電子を産みだしうような高速で走る電子のみの移動度を検出していると考えられる。よって、バンドモデルにより得られる移動度に近い値を持ち得る。

また、筆者らの得た移動度が大きい他の理由としては、電極効果のない領域では試料内部より放出される電子が電子なだれの初期電子となることが多いため、いくつかの電子なだれが協力して破壊に導く可能性がある。この場合、(5)式における試料の厚さは形成された電子なだれの距離 L に置換しうる。 $L \leq d$ であるため得られる移動度は第1表に示した値よりも小さくなりうる。なお、破壊に導く電子なだれの距離 L が試料の厚さ d より小さいと厚さ効果が存在しないと考えられるが、室温での結果で厚さ効果を得ることができなかったことはすでに報告⁽¹⁾しているとおりでである。第1表において 298 K および 373 K のような電極効果のない領域で、電界強度が大きくなるにつれて得られた移動度が大きくなるのも上で述べたような理由によるとするとすれば、さらに高電界では形成遅れ時間は指数関数的に減少し、さらに測定が困難になるであろう。

電極効果がある領域においては、電子なだれの初期

電子は電極より注入される電子であるため、(5)式はそのまま適用できるにもかかわらず、得られた移動度は電極効果のない領域よりもさらに大きい。これは電極より注入された電子は、低温では熱散乱される確率が少なく、移動が容易で、長い距離を走り、トラップされるまでに衝突電離を起こし、電子なだれを形成するためであると考えられる。このことは、電極効果のある領域において、170 K より、より低温の 77 K のほうが破壊電界強度が小さい事実からも裏づけられる。

4. ま と め

以上の実験結果と検討から次の結論が得られる。

(1) 高密度 PE の破壊機構は、170 K 以下の低温では主に電極より注入された電子を初期電子とする電子なだれ破壊であり、215 K 以上の高温では、試料内部から主に放出された電子によるいくつかの電子なだれの協力で破壊する。PET では 298 K において電極より注入された電子による電子なだれ破壊、373 K においては試料内部より放出された電子によるなだれ破壊である。

(2) 高密度 PE の形成遅れ時間は、77 K においては 500 ps 以下、298 K では 6.4×10^6 V/cm において約 1 ns、373 K では $4.6 \sim 5.0 \times 10^6$ V/cm において約 1 ns である。PET では、いずれの条件においても 500 ps である。

(3) 得られた形成遅れ時間から、単一電子なだれ機構と仮定して高密度 PE の移動度を求めると、77 K においては $0.6 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ 以上、298 K では $0.12 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ 以上、373 K では $0.33 \text{ cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$ 以上である。
(昭和 48 年 7 月 14 日受付、同 48 年 12 月 11 日再受付)

文 献

- (1) 有井・木谷・犬石：電気学会論文誌 93-A, 313 (昭 48-8)
- (2) H. Fröhlich: Proc. Roy. Soc. A 188, 521 (1947)
- (3) L. D.L. Ball: Proc. Instn. Elect. Engrs 98, I, 84 (1951)
- (4) 宮入, 他: 電学誌 91, 1962 (昭 46-10)
- (5) R.C. Fletcher: Rev. Sci. Instrum. 20, 861 (1949)
- (6) 犬石・吹田: 電学誌 74, 150 (昭 29-1)
- (7) Y. Inuishi & T. Suita: J. Phys. Soc. Japan 7, 640 (1952)
- (8) J.G. Simmons: J. Appl. Phys. 34, 1793 (1963)
- (9) A.C. Lilly, et al.: J. Appl. Phys. 41, 2007 (1970)
- (10) 田中・犬石: 電学誌 89, 693 (昭 44-4)
- (11) 田中: 電気学会絶縁材料資料 IM-7-38 (昭 47)
- (12) D.K. Davies: J. Phys. 5-D (1972)
- (13) E.H. Martin, et al.: J. Non-Cryst. Solid 4, 133, (1970)
- (14) M. Jeda, et al.: Japan J. Appl. Phys. 9, (1970)
- (15) D.R. Lamb: "Electricl Conduction Mechanism in Thin Insulating Film" (1967) Methuen. and Co. Ltd., London