UDC 537.222.24: 537.58: 537.226.82
678.742.2

論 文

51-A 54

ポリエチレン中にトラップされたキャリア による熱刺激電流

名古屋大学 水 谷 照 吉
名古屋大学 鈴 置 保 雄
名古屋大学 家 田 正 之

1. ま え が き

ポリエチレンは絶縁抵抗が極めて高く、かつ、 $\tan \delta$ も小さいので絶縁材料としては非常に優れており、電力用ケーブルや通信用ケーブルをはじめ、各種電気機器の絶縁材料として広く実用化されている。またポリエチレンは高分子の中でも最も単純な化学構造を持つ基本的な高分子の一つで、物性論的にも興味ある材料である。それゆえ、古くから活発に研究が行なわれており、その物性もかなり明らかにされている。しかしながら、ポリエチレンの電気伝導や絶縁破壊の機構に関してはまだ不明な点が多い。

一般に、絶縁体の電気伝導や絶縁破壊にはトラップの存在が重要な役割を果たしていることが示されており⁽¹⁾、高分子中のキャリアトラップの機構を明らかにすることが実用的な見地からも、また高分子物性の解明の見地からも強く要請されている。

ポリエチレン中のトラップに関しては最近活発に研究が進められており、熱刺激電流や熱発光の測定^{(2)~(8)}をはじめ、光デトラップ電流の測定⁽⁹⁾などによる研究が報告されている。しかしトラップの実態、すなわちポリエチレンの固体構造あるいは各種欠陥とトラップとの間の関連は、いまだ十分明らかにされていない。

本報告は固体構造の異なる三種の試料、すなわち高

密度ポリエチレン（結晶化度 82~84%）、低密度ポリエチレン（結晶化度 46~47%）およびエチレン・酢酸ビニル共重合体（結晶化度 20~25%）に低温で X 線を照射して試料内に十分な数のキャリアをトラップさせ、これらの熱的解放による熱刺激電流を測定し、キャリアトラップとポリエチレンの構造や分子運動との間の関連について検討したものである。

2. 試料および実験方法

試料はインフレーション法によって作られた三菱油化製の高密度ポリエチレン (HD-PE)、低密度ポリエチレン (LD-PE)、および 22 wt. % の酢酸ビニルを含むエチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA) のフィルムを使用した。第 1 表に、それらのフィルムの諸性質を示す。各試料には電極として金を真空蒸着した。

第 1 図に測定系の構成図を示す。X線管はタングステンターゲットを有する東芝製の AFX-61W を使用し、X線管電圧および電流を 40 kV, 30 mA として X 線を発生させた。X線は厚さ 50 μm のアルミニウム製の窓を通して試料に照射される。試料と X線管との距離は約 12 cm である。試料の温度は液体窒素とヒータを組合せることにより、-185°C から 150°C まで制御することができる。

第 1 表 試料の物理的性質

Table 1. Physical properties of specimens.

試料	厚 さ (μm)	メルトイン デックス	密 度 (g/cm^3)	結晶化度 (%)	融 点 (°C)
HD-PE	25	1.6	0.960	82~84	135
LD-PE	20	4	0.924	46~47	115
EVA	30	9.2	0.943	20~25	85~90

Thermally Stimulated Current from Carriers Trapped in Polyethylene. By Teruyoshi Mizutani, Member, Yasuo Suzuoki, Associate & Masayuki Ieda, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University).

水谷照吉：正員，名古屋大学工学部電気工学教室助手
鈴置保雄：准員，名古屋大学大学院工学研究課博士課程
家田正之：正員，名古屋大学工学部電気工学教室教授

第 1 図 TSC 測定装置

Fig. 1. Apparatus for measuring TSC.

第 2 図 TSC 測定の手順

Fig. 2. Procedure for measuring TSC.

第 2 図に通常の熱刺激電流 (TSC) の測定手順を示す。まず試料を真空容器内の電極系に固定し、十分真空 ($\sim 10^{-3}$ Torr) に引いた後、試料の温度を -185°C に保つ。次に試料を短絡した状態にて X 線を 20 分間照射し、試料内に十分な数のトラップされたキャリアを作る。X 線照射終了の 30 分後に 180V のバイアス電圧を印加し、吸収電流が十分小さくなるのを待って試料の温度を $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の割合で試料の融点付近の温度 T_h まで上昇させ、TSC を測定する。TSC は振動容量形電流計に接続された記録計で記録される。この第 1 回目の TSC にはトラップされたキャリアの熱的解放による電流、双極子の配向による電流および熱平衡での伝導電流が含まれる。

次に試料を短絡し試料温度を 30 分間 T_h に保つ。この間にトラップされたキャリアの大部分は消失し、かつバイアス電圧によって配向した双極子は無秩序化する。ここで試料を -185°C まで冷却し、再び前回と同じバイアス電圧 (180V) を印加し、吸収電流が十分減少するのを待って $6^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温し 2 回目の TSC を

測定する。2 回目の TSC には双極子の配向による電流と熱平衡での伝導電流が含まれる。しかし、このときには X 線を照射していないので試料内にトラップされたキャリアはほとんど存在せず、これによる TSC は考えなくてよい。従って、1 回目と 2 回目の TSC の差は X 線によるトラップされたキャリアの熱的解放による TSC を示す。

3. TSC の理論

<3.1> トラップされたキャリアによる TSC

いま、キャリアを電子と考え、伝導帯の底から E_t (eV) の深さに密度 N_t のトラップが存在するとする (第 3 図)。伝導電子密度を n_c 、トラップ電子の密度を n_t とすると

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c S v e^{-(E_t/kT)} + n_c (N_t - n_t) S v \quad (1)$$

$$\frac{dn_c}{dt} = -\frac{n_c}{\tau} - \frac{dn_t}{dt} \quad (2)$$

なる関係が成立する。ここで、 N_c : 伝導帯の有効状態密度、 S : トラップの電子捕獲断面積、 v : 伝導電子の熱速度、 τ : 伝導電子の再結合寿命、 T : 絶対温度である。上式を $t=0$ におけるトラップ電子密度 n_{t0} なる初期条件で解き n_c を求めれば、TSC は $J = q n_c \mu E$ (ここで、 q : 電子の電荷量、 μ : 伝導電子の移動度、 E : バイアス電界である) となる。

n_c は Slow retrapping ($(N_t - n_t) S v \ll \tau^{-1}$) と Fast retrapping ($(N_t - n_t) S v \gg \tau^{-1}$) の条件で容易に求まり⁽¹⁰⁾、一定の昇温速度 η における TSC は、 $T = T_0 + \eta t$ を考慮すると次式で与えられる。

Slow retrapping:

$$J = q N_c S v \tau n_{t0} \mu E \times \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{1}{\eta} \int_{T_0}^T N_c S v e^{-(E_t/kT)} dT \right] \quad (3)$$

Fast retrapping:

$$J = \frac{q N_c n_{t0} \mu E}{N_t} \times \exp \left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{1}{\eta} \int_{T_0}^T \frac{N_c}{N_t \tau} e^{-(E_t/kT)} dT \right] \quad (4)$$

第 3 図 トラップ準位

Fig. 3. Trap level.

上の計算ではトラップから解放された電子が電極に掃引されて消失する過程を無視しているが、電界が高くなるとトラップから解放された電子は再結合や再トラップを経ることなく、直ちに電極に掃引されることも十分考えられる。この場合には(1)式は

$$\frac{dn_t}{dt} = -n_t N_c S v e^{-(E_t/kT)} \dots\dots\dots (5)$$

となり、これを $T = T_0 + \eta t$ の条件で解くと

$$n_t = n_{t0} \exp \left\{ -\frac{N_c S v}{\eta} \int_{T_0}^T e^{-(E_t/kT)} dT \right\} \dots\dots\dots (6)$$

を得る。試料の厚さを d とすると TSC は⁽¹¹⁾

$$\begin{aligned} J &= \int_0^d q \left(-\frac{dn_t}{dt} \right) \frac{x}{d} dx \\ &= \frac{1}{2} q d n_{t0} N_c S v \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} \right. \\ &\quad \left. - \frac{N_c S v}{\eta} \int_{T_0}^T e^{-(E_t/kT)} dT \right\} \dots\dots\dots (7) \end{aligned}$$

で与えられる。

(3), (4) 式および(7)式が示すように、トラップキャリアによる TSC は、定数 A および B を用いて

$$J = A \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{B}{\eta} \int_{T_0}^T e^{-(E_t/kT)} dT \right\} \dots\dots\dots (8)$$

で表現される。(8)式を温度 T で微分して $dJ/dT = 0$ を満足する温度を T_m とすると

$$\frac{\eta}{B} = k T_m^2 / E_t \cdot \exp \left(\frac{E_t}{k T_m} \right) \dots\dots\dots (9)$$

となり、TSC は $T = T_m$ で最大値を示す(第4図)。また最大電流 J_m は

$$J_m = A \exp \left\{ -\frac{E_t}{k T_m} - \frac{B}{\eta} \int_{T_0}^{T_m} e^{-(E_t/kT)} dT \right\} \dots\dots\dots (10)$$

となる。

$kT \ll E_t$, $T_m \gg T_0$ の場合には

$$\int_{T_0}^{T_m} e^{-(E_t/kT)} dT \approx \frac{k T_m^2}{E_t} e^{-(E_t/kT_m)} \dots\dots\dots (11)$$

が成立し⁽¹¹⁾, (9式)および(10)式から

第4図 トラップ電子による TSC

Fig. 4. TSC from trapped electrons.

$$J_m = \frac{A}{2.7} e^{-(E_t/kT_m)} = \frac{A}{2.7} \cdot \frac{\eta}{B} \cdot \frac{E_t}{k T_m^2} \dots\dots\dots (12)$$

を得る。

(8)式において、積分項がまだ十分小さい温度領域では

$$J = A \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) \dots\dots\dots (13)$$

となる。従って、TSC の低温側の立上り部分は $\ln J$ 対 $1/T$ のプロットをすると直線となり、その傾きからトラップの深さ E_t が求まる (Initial rise 法⁽¹²⁾)。

上述の理論は単一トラップについて述べたものであるが、複数組の異なるトラップが存在する場合にも容易に拡張される。この場合には、それぞれの組のトラップに対して得られる(8)式と類似の式を加え合わせればよい。

〈3・2〉 双極子による TSC 双極子(双極子モーメント μ_d , 双極子密度: N_d)を含む試料に電界 E を加えた場合、双極子による分極 P は

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P - P_0}{\tau_d} \dots\dots\dots (14)$$

$$P_0 = N_d \mu_d^2 E / 3 k T \dots\dots\dots (15)$$

で記述される。ここで、 τ_d は緩和時間である。

$T = T_0 + \eta t$, $\tau_d = \tau_0 \exp(H/kT)$ とおき、 P_0 の温度変化は指数関数的に変化する τ_d の温度変化に比して十分小さいので、これを無視して近似すると次式を得る。

$$P \approx P_0 \left[1 - \exp \left\{ -\int_0^t \tau_0^{-1} \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) dt \right\} \right] \dots\dots\dots (16)$$

従って、双極子の配向による TSC は

$$\begin{aligned} J &= dP/dt \\ &= \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left\{ -\frac{H}{kT} - \frac{1}{\eta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{H}{kT} \right) dT \right\} \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

となる。(17)式の電流 J は

$$\eta \tau_0 = k T_m^2 / H \cdot \exp(H/k T_m) \dots\dots\dots (18)$$

を満す温度 T_m で最大値を示す。

温度が上昇して緩和時間 τ_d が短くなると双極子の配向は熱平衡の状態に近づき、 $P \approx P_0$ となるから

$$\begin{aligned} J &= dP/dt \approx \eta dP_0/dT \\ &= -\eta N_d \mu_d^2 E / 3 k T^2 \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

と書ける。従って、(17)式と(19)式から双極子による TSC は、第5図に示すように $T = T_m$ で最大値を示した後電流の方向が逆転する。

第 5 図 双極子による TSC
Fig. 5. TSC from dipoles.

4. 実験結果

〈4・1〉 各試料の TSC スペクトル 第 6 図(a) に HD-PE の 1 回目と 2 回目の TSC を示す。1 回目の TSC は -100°C 付近から電流が増大し、 33°C に最初の顕著なピーク H_2 を示し、更に 57°C および 110°C に H_3 および H_3' ピークを示す。2 回目の TSC は 50°C 以下の低温では非常に小さく、トラップから解放されるキャリアによる TSC や双極子の配向による TSC がほとんどないことを示している。双極子による TSC が小さいのはポリエチレンが無極性の高分子であることと対応している。 50°C 以上の高温領域で TSC は徐々に増加し、 120°C 以上では 1 回目の TSC

第 6 図 HD-PE の TSC(a)と内部摩擦(b)
Fig. 6. TSC (a) and internal friction (b) of HD-PE.

とほぼ一致している。従って、この単調に増加する電流は熱平衡での伝導電流によるものと考えられる。第 6 図(b)には、文献より引用した内部摩擦のデータ⁽¹³⁾を比較のために示してある。(a)、(b)図のピークは比較的良好に対応している。

第 7 図に LD-PE の TSC を示す。1 回目の TSC は -100°C 付近から増大し、 25°C および 53°C に顕著な L_2, L_3 ピークを示した後減少し、 100°C 付近から熱平衡での伝導電流の寄与が増し、電流は再び増大する。2 回目の TSC は 50°C 付近から徐々に増加し、 100°C 以上では 1 回目の TSC とほぼ一致する。第 6 図、第 7 図に示すように、融点付近の高温領域を除き、1 回目と 2 回目の TSC の間には顕著な相違があり、1 回目の TSC の各ピークは X 線照射によってポリエチレン内にトラップされたキャリアによるものであることを示している。LD-PE の TSC ピークも内部摩擦のピーク⁽¹³⁾と良い対応を示している。

EVA の TSC と内部摩擦⁽¹⁴⁾のデータを比較して第 8 図に示す。1 回目の TSC は -33°C と 15°C に E_2 および E_3 ピークを示す。2 回目の TSC は HD-PE や LD-PE とは異なり -33°C に顕著な E_4 ピークを

第 7 図 LD-PE の TSC(a)と内部摩擦(b)
Fig. 7. TSC (a) and internal friction (b) of LD-PE.

第8図 EVA の TSC(a) と内部摩擦(b)
Fig. 8. TSC (a) and internal friction (b) of EVA.

示し、0°C 付近から電流がバイアス電圧とは反対の方向に流れる。この電流反転は 60°C 付近まで続き、これ以上の温度では熱平衡での伝導電流の寄与が大きくなり、バイアス電圧の方向に電流は単調に増加する。

EVA は 22wt.% の酢酸ビニルを含むエチレン・酢酸ビニル共重合体であり、酢酸ビニル中の CH₃COO-基は、約 1.7D の永久双極子モーメントを持っている⁽¹⁵⁾。HD-PE や LD-PE が無極性高分子であるのに対し、EVA は有極性高分子であり、EVA のみに現われる2回目の TSC の顕著なピーク (E₄) と電流反転には双極子が関与していると考えられる。E₂ および E₃ ピークはポリエチレンと同様にトラップされたキャリアによるものである。

〈4.2〉 **Partial heating** Partial heating 法は部分的な温度領域で、試料の加熱および冷却を繰り返して TSC を測定し、各加熱時の TSC から initial rise 法を適用して活性化エネルギーを求める方法である⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。X 線を照射した HD-PE に一連の partial heating を施した TSC の結果を第 9 図に示す。第 9 図の直線部分の傾きより、initial rise 法を用いてトラップの深さ E_t を求め、各加熱時の最高温度に対してプロットすると第 10 図が得られる。第 10 図には同様に得られた LD-PE の結果も併記してある。

〈4.3〉 **昇温速度の影響** X線を照射した LD-PE の TSC に対する昇温速度の影響を第 11 図に示す。ピーク温度は昇温速度が速いほど高温側に移動し、

第 9 図 HD-PE の partial heating
Fig. 9. Partial heating of HD-PE.

第 10 図 Partial heating 法より求めた
トラップの深さ

Fig. 10. Trap depth obtained by partial heating method.

第 11 図 昇温速度の影響

Fig. 11. Influence of heating rate.

(9)式から予想される傾向と一致している。またピーク電流の大きさも(12)式に示すように昇温速度が速いほど大きい。

5. 実験結果の検討

Perlman 氏ら⁽⁴⁾は、電子線によってキャリアを注入した HD-PE において、 -124 、 -110 、 -88 、 -72 、 -61 、 -39 および -27°C に TSC ピークを観測している。また天川氏ら⁽⁶⁾は高電界で作成した HD-PE のエレクトレットで、 -133 、 -48 、 -28 および 27°C の各温度に TSC ピークを見いだしている。本実験においても、室温以下の低温領域の TSC スペクトルに複数のピークの存在を示す小さなピークや肩の部分が

存在するが、高温側のピークに比しあまり顕著でない。本報告ではこれらの低温側のピークの検討は割愛することにする。

〈5.1〉 TSC と分子運動 ポリエチレンの熱エレクトレットからの TSC ピーク⁽¹⁸⁾や熱発光の発光ピークの温度⁽⁶⁾が分子運動の盛んになる温度とよく対応することが指摘されている。高分子においてはトラップからのキャリアの解放が分子運動によって影響されることは十分考えられるので、まず本実験に使用した 3 種類の試料の分子運動について考察しておく。

Flocke 氏⁽¹³⁾は約 1 Hz のねじれ振動を利用して HD-PE と LD-PE の内部摩擦(これは誘電緩和の $\tan \delta$ に相当する量⁽¹⁹⁾)の温度依存性を測定している。この結果を第 6 図、第 7 図の(b)に示す。ポリエチレンは一般に 3 種の緩和機構を示し、低温側から γ 、 β および α 緩和と呼ばれている。 γ 緩和は結晶化度依存性も小さく、その帰属は無定形領域のみに帰すよりも、一部は結晶内部の欠陥に帰属すると考えられている。 β 緩和は無定形領域での分子のセグメント運動の解放によるもので、結晶化度の高い HD-PE では緩和強度が小さい。 α 緩和は結晶緩和と呼ばれ、結晶化度の高い HD-PE では二つのピークに分かれ、それぞれ α および α' と呼ばれている⁽²⁰⁾。

一方、Nielsen 氏⁽¹⁴⁾は 18.8 および 26.7 wt. % の酢酸ビニルを含む EVA で、Flocke 氏と同様に約 1 Hz のねじれ振動を利用して内部摩擦を測定している。その結果を第 8 図(b)に示す。酢酸ビニルの含有量が増すにつれて、結晶化度は低下し、かつ結晶の大きさも小さくなるので、 α 緩和は弱くなりピーク温度も低温側に移動する。

第 6 図～第 8 図において(a)図と(b)図を比較すると、トラップされたキャリアによる TSC ピークと内

第 2 表 TSC ピークと内部摩擦のピークとの比較
Table 2. Comparison between TSC peaks and internal friction peaks.

試料	TSC ピーク	内部摩擦ピーク
HD-PE	H_2 33°C	γ -124°C
	H_3 57°C	β 2°C
	H_3' 110°C	α 70°C
		α' 112°C
LD-PE	L_2 25°C	γ -126°C
	L_3 53°C	β -11°C
		α 66°C
EVA	(E_4 -33°C)	
	E_2 -3°C	β -25°C
	E_3 15°C	α 0°C

部摩擦のピークとがよく対応していることがわかる。両者のピーク温度をまとめて第2表に示す。ピーク温度のみならず各ピークの大きさに関しても両者の間にはかなりの類似性が認められる。例えば、内部摩擦の β ピークが小さいHD-PEでは、 H_2 ピークがLD-PEの L_2 ピークほど顕著ではなくなり、また内部摩擦の α ピークの小さいEVAでは E_3 ピークが小さくなっている。更に結晶化度の高いHD-PEで α 緩和が α と α' に分かれるのに対応してTSCピークも H_3 と H_3' に分離している。ここで、トラップされたキャリアによるTSCが増大しはじめる温度は、各試料の γ 緩和の温度領域と一致していることを指摘しておく。

〈5・2〉 空孔トラップの可能性 ポリエチレン中のトラップとして、分子鎖の規則性の乱れや結晶表面での分子鎖の折りたたみなどの不整によって生ずる空孔、無定形領域の空孔⁽³⁾あるいはポリエチレンの酸化で生ずるカルボニル基^{(5)(21)~(23)}があげられている。本実験に使用したEVAは CH_3COO -基として多数のカルボニル基を含むにもかかわらず、TSCの結果から推定されるトラップの数はポリエチレンとそれほど大きな相違はないように思われる。ポリエチレンの酸化によるカルボニル基は主鎖中のCに直接Oが結合しているが、EVAでは CH_3COO -基として主鎖に結合しており、この場合にはカルボニル基が有効なトラップにならないことは興味深い。

高分子や有機ガラス中のトラップはESRや光吸収の実験からも積極的に調べられており、固体中に存在する空孔がトラップになることが指摘されている⁽²⁴⁾。Ekstrom氏ら⁽²⁵⁾によると比誘電率2の3メチルペンタンやメチルシクロヘキサノンガラス中の直径約5Åの空孔は約0.75eVの深さのトラップとなることを報告している。ポリエチレンの比誘電率は約2.3であり、ポリエチレン中の空孔に対しても同程度の値が期待される。すなわち、本実験で得られた各TSCピークに対応するトラップの深さは1eV程度であるから、直径が数Å程度の空孔がトラップとなっている可能性がある。

空孔がトラップとなる場合には、分子運動がこれらのトラップを崩壊させたり、あるいはトラップの深さを低下させてトラップからのキャリアの解放を容易にすることは十分考えられ、TSCピークと内部摩擦のピークとの良い一致は空孔トラップのモデルと矛盾しない。また結晶と無定形部の界面に多数のトラップが存在するという報告⁽²⁶⁾も、界面での不整を考慮すれば納得できる。

H_2 , L_2 および E_2 ピークがそれぞれの試料の内部摩

擦の α および β ピークの中間の温度領域に位置していること(第2表)は、これらのピークが結晶と無定形部の界面に存在するトラップからのキャリアの解放によることを示唆しているのかもしれない。しかし、トラップの実態に関してはまだ不明な点が多く、今後の課題として残されている。

〈5・3〉 トラップの深さ ポリエチレン中のトラップの深さは、第11図に示すように -50°C 以下の低温では約0.2eV、 -40°C から 0°C の領域では約0.5eV、室温以上では1.0~1.2eV、更に 100°C 以上のHD-PEに対して1.4~1.5eVを示している。各TSCピークに対応するトラップの深さは

$$\begin{aligned} &1.0\text{eV}(H_2), 1.1\text{eV}(H_3), 1.4\text{eV}(H_3') \\ &1.0\text{eV}(L_2), 1.2\text{eV}(L_3) \end{aligned}$$

となる。融点付近の高温領域では、TSCは熱平衡における伝導電流に支配されており、この領域での E_t の値はトラップの深さを示すものではなく、伝導電流の活性化エネルギーを示している。

Perlman氏⁽²³⁾は室温でコロナ帯電させたHD-PEのエレクトレットで、53, 69および 98°C にTSCピークを観測し、トラップの深さとして1.7, 1.3および1.2eVを得ている。また中村氏ら⁽²⁷⁾は室温で γ 線を照射したポリエチレンで熱エレクトレットを形成し、室温以上に現われるTSCピークの活性化エネルギーを1.43eVと評価している。本報告の結果もこれらの値とはほぼ一致しているといえる。

ピーク温度 T_m と昇温速度 η の間には(9)式の関係が成立する。昇温速度 η_1 および η_2 におけるTSCのピーク温度を T_{m1} および T_{m2} とすると、(9)式より

$$E_t = k \cdot \frac{\ln(T_{m1}^2/\eta_1) - \ln(T_{m2}^2/\eta_2)}{(1/T_{m1}) - (1/T_{m2})} \dots\dots (20)$$

となる。

第11図に示すように、LD-PEの L_2 ピークは $6^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温に対して 25°C にピークを示すが、 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温では 20°C にピークを示す。これらの値を(20)式に代入すると $E_t=1.0\text{eV}$ を得る。この値はPartial heating法から評価した値($E_t=1.0\text{eV}$)と一致している。

$\ln J$ 対 $1/T$ プロット(第9図)の直線部分の延長と $1/T=0$ との交点から(8)式中の A を、また直線の傾きより求めた E_t とピーク温度 T_m を(9)式に代入して B を求めることができる。この方法で評価した L_2 ピークの A および B の実験値は $8.3 \times 10^{12} \text{A/m}^2$ および $1.0 \times 10^{16} \text{s}^{-1}$ となる。これらの値の妥当性に関しては目下検討を進めている。

〈5・4〉 双極子による TSC(EVA の場合) 酢酸ビニル中の CH_3COO -基は約 1.7D の永久双極子モーメントを有している⁽¹⁵⁾。また 22wt. % の酢酸ビニルを含む EVA 中の双極子の密度は $1.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ となる。第 8 図の EVA の 2 回目の TSC は第 5 図に示すように E_4 ピークと電流反転を示し、これらが双極子によるものであることを示唆している。 E_4 ピークの活性化エネルギー H は initial rise 法より評価すると 0.33eV となる。

第 8 図の E_4 ピークに関する電流を時間に関して積分すると、全電荷量として $2.5 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2$ を得る。一方、 $\mu_d = 1.7\text{D}$, $N_d = 1.3 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$, $T = 273\text{K}$, $E = 6 \times 10^4 \text{V/cm}$ を (15) 式に代入すると、 $P_0 = 2.2 \times 10^{-9} \text{C/cm}^2$ となり、実験と理論の間に良い一致がみられる。また反転電流の大きさは、上述の数値と $\eta = 6^\circ \text{C/分}$ を (19) 式に代入して

$$J = -6 \times 10^{-8} \times T^{-2} (\text{A/cm}^2) \dots \dots \dots (21)$$

となる。従って、 30°C における反転電流の大きさ(理論値)は $6 \times 10^{-13} \text{A/cm}^2$ となる。一方、 30°C における実験値は 10^{-12}A/cm^2 となり理論値とはほぼ一致している。これらの事実は EVA の E_4 ピークと反転電流が双極子によるものであることを強く支持している。

最後に EVA の β 緩和に帰因すると思われる内部摩擦のピークは約 1Hz の振動数で -25°C に現われているが、これに対応する双極子の配向による TSC のピークは -33°C に現われる。これは TSC に寄与する双極子の配向が 1Hz よりもずっとゆっくりした分子鎖の運動によって引き起こされていることを示すものである。

6. む す び

ポリエチレン中のトラップの実態を調べるために、HD-PE, LD-PE および EVA に低温で X 線を照射してトラップを満たし、その TSC を測定したところ次のことが明らかになった。

(1) 上述の 3 種の試料とも、X 線を照射した後ではトラップされたキャリアの熱的解放による顕著な TSC ピークを示す。

(2) トラップされたキャリアによる TSC ピークは、試料の内部摩擦のピークとよく一致しており、トラップされたキャリアの解放と分子運動とは密接に関連していることを示唆している。すなわち、試料の γ 緩和の温度領域から TSC が増大しはじめ、 β および

$\alpha(\alpha')$ 緩和に対応して顕著な TSC ピークを示す。

ポリエチレン内の空孔がトラップとなる可能性があり、この場合には分子運動によって空孔が崩壊したりトラップの深さが減少することによってトラップからのキャリアの解放が促進されると推定される。

(3) X 線と照射しない場合、HD-PE および LD-PE は高温領域を除いてほとんど TSC を示さないが EVA は β 緩和の領域で双極子の配向による TSC ピークと配向した双極子の熱的無秩序化による電流反転現象を示す。

終わりに、試料を提供していただいた三菱油化(株)樹脂研究所の方々に厚く感謝します。

(昭和 51 年 2 月 25 日受付)

文 献

- (1) J. J. O'dwyer: The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (1973) Clarendon Press,
- (2) A. Charlesby & R. H. Partridge: Proc. Roy. Soc. A271 170 (1963)
- (3) I. Boustead & A. Charlesby: *ibid.* A 316, 291 (1970)
- (4) M. M. Perlman & S. Unger: J. Phys. D (Appl. Phys.) 5, 2115 (1972)
- (5) 天川・犬石: 電気学会論文誌 93-A 533 (昭 48)
- (6) A. E. Blake, et al.: J. Phys. D (Appl. Phys.) 7, 759 (1974)
- (7) T. Nishitani, et al.: Japan. J. Appl. Phys. 14, 721 (1975)
- (8) 日野・山下: 電気学会論文誌 95-A, 79 (昭 50-2)
- (9) Y. Takai, et al.: Japan. J. Appl. Phys. 14, 1251 (1975)
- (10) R. R. Haering & E. N. Adams: Phys. Rev. 117, 451 (1960)
- (11) T. G. Simmons & G. W. Taylor: *ibid.* B 5, 1619 (1972)
- (12) G. F. J. Garlick & A. F. Gibson: Proc. Phys. Soc. 60, 574 (1948)
- (13) H. A. Flocke: Kolloid Z. 180, 118 (1962)
- (14) L. E. Nielsen: J. Polymer Sci. 42, 357 (1960)
- (15) 岡・小天: 誘電体論 p. 28, 岩波書店
- (16) R. A. Creswell & M. M. Perlman: J. Appl. Phys. 41, 2365 (1970)
- (17) M. M. Perlman: *ibid.* 42, 2645 (1971)
- (18) T. Takamatsu & E. Fukada: Polymer J. 1, 101 (1970)
- (19) N. G. McCrum, et al.: Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids p. 11 (1967) John Wiley & Sons
- (20) 和田: 高分子の固体物性 p. 260, 培風館
- (21) W. A. Hartman & H. L. Armstrong: J. Appl. Phys. 38, 2393 (1967)
- (22) 木橋・相沢・高橋・矢作: 電気学会論文誌 92-A, 405 (昭 47)
- (23) M. M. Perlman: J. Electrochem. Soc. 119, 892 (1972)
- (24) R. M. Keyser, et al.: "ESR and Optical Studies of Trapped Electrons in Glasses and Polymers" Chap. 9 in "The Radiation Chemistry of Macromolecules Vol. 1" ed. by M. Dole (1972) Academic Press.
- (25) A. Ekstrom & J. E. Willard: J. Phys. Chem. 72, 4599 (1968)
- (26) M. Ieda, et al.: "1964 Annual Report Conf. on Elect. Insul." p. 29 (1964) NAS-NRC
- (27) 中村・沢・水谷・家田: 電気学会論文誌 94-A, 477 (昭 49)