ハロゲン含有ポリエチレン共重合体の高電界電気伝導およびキャリアトラップと絶縁破壊

正員 石 野 巖 (三菱油化)
 正員 匹 田 政 幸 (名古屋大)
 正員 鈴 置 保 雄 (名古屋大)
 正員 水 谷 照 吉 (名古屋大)
 正員 家 田 正 之 (愛知工大)

High Field Conduction and Carrier Traps in Polyethylene Copolymerized with Various Monomers

Iwao Ishino, Member (Mitsubishi Petrochemical Co. Ltd.), Masayuki Hikita, Member, Yasuo Suzuoki, Member, Teruyosi Mizutani, Member (Nagoya University), Masayuki Ieda, Member (Aichi Institute of Technology)

Electrical breakdown and electrical conduction of ethylene copolymers was studied. It was found that the electric strength of ethylene copolymers containing an optimum content of halogen compounds such as Bromo-phenyl and Fluoro-methyl groups was higher than that of LDPE over a wide temperature range from -196 to 90°C and that their conduction currents were suppressed at high electric fields. X-ray induced TSC revealed that halogen comonomers act as carrier traps whose depth was ca. 0.4 eV . It is concluded that the introduction of comonomer containing halogen group into polyethylene suppresses the electron acceleration due to an increase of the trapping and scattering of the conduction electrons, leading to an increase of electric strength which is determined by the electron avalanche breakdown.

キーワード：ポリエチレン，共重合体，絶縁破壊，高電界電気伝導，熱刺激電流（TSC）

1. ま え が き

ポリオレフィン，基本骨格としては炭素と水素からなる単純な構造であり，それゆえに電気絶縁特性の極めて優れた材料である。ことに架橋ポリエチレンを用いた電力ケーブルは，製造技術の進歩（例えば，ポリエチレン原料のクリーン化，三層同時押出技術，乾式架橋技術などに代表される）により飛躍的な信頼性の向上がなされ着実に高電圧への道を歩んでいる。現在，CV ケーブルは 275 kV 送電用（長距離幹線用）として既に実用化が始まり， 500 kV ケーブルへの適用例も報告されている^{(1)~(3)}。現在，更に長距離幹線用 500 kV CV ケーブルの実用化が計画されており，

その開発にあたっては，ポリエチレンの分子構造もしくは固体構造の改質による絶縁材料自体の高性能化が必須のものとなろう。

このような観点より，著者らはポリエチレンの絶縁性能と分子構造・固体構造および添加剤などの関連を調べ，絶縁性能の改善について検討してきた^{(4)~(8)}。その一環として，ポリエチレン共重合体での絶縁特性の高性能化の可能性について検討，ハロゲン化フェニル化合物との共重合体において著しい改良効果のあることを初めて見いだした⁽⁹⁾。

本論文では，ハロゲン化フェニル化合物の絶縁特性に及ぼす役割を明らかにするため，それら共重合体の高電界電気伝導およびキャリアトラップの性質につい

て検討した結果について報告する。

2. 試料および実験方法

〈2・1〉 試 料 使用したエチレン／特殊共重合体類の製造は、1.5 lの実験用かくはん機付きオートクレープ高圧重合反応器を用いて行った。エチレン／特殊共重合体類の製造の代表例として5-プロモフェニルメタクリレートの場合について次に詳細を述べる。

実験用の内容積1.5 lのかくはん式オートクレープ連続反応器を用いて、エチレンを32 kg/h、5-プロモフェニルメタクリレートを100 g/lの割合でトルエンに溶解させたものを900 cc/h、プロピレンを20 l/h、

図1 使用したモノマーの化学構造
Fig. 1. Structural formula of comonomers used.

図2 共重合体 (BP5-2) の赤外吸収スペクトル
Fig. 2. Infrared spectra of copolymer (BP5-2).

触媒として*t*-ブチルパーオキシイソブチレート 5g/lの割合で*n*-ヘキサンに溶解した溶液を400 ml/hの割合で連続的に供給し、重合圧力2,600 kg/cm²、重合温度220°Cで共重合体を製造した。

得られた共重合体は、MFR=4.0 g/10 min、ポリマ中の5-プロモフェニルメタクリレートの共重合体率は0.12 mole%であった。その赤外吸収スペクトルを図2に示す。同様に製造したエチレン／特殊共重合体類の主な構造・物性値を表1に、またそのモノマーの化学構造を図1にまとめた。

〈2・2〉 実験方法 電気特性測定のための試料形状は厚み約25 μmのフィルムの両面に金 (Au) を蒸着したものを使用した。

(1) 絶縁破壊強度および高電界電気伝導の測定方法 上部電極は直径5 mmの拡散端形で、下部電極は絶縁破壊強度 (F_b) の測定では直径20 mm、電流密度 (対電界) の測定では直径10 mmとした。試料は、黄銅製の球-平板電極系に挟み、常温以上では100 csのシリコン油 (信越化学, KF 965) 中、0°C以下では2 csのシリコン油 (信越化学, KF 96 L)、および-196°Cでは液体窒素中に浸して電圧を印加した。

インパルス破壊強度の測定においては、インパルス電圧の波頭部 (約2.8 GV/s) で絶縁破壊させた。このとき絶縁破壊までの時間は約5 μsである。また、電圧上昇率30 V/sのランプ電圧を印加し、絶縁破壊に至るまでの電流を測定した。

(2) 絶縁破壊前駆電流の測定法 高電界電気伝導測定と同様の回路を使用した。試料と回転双曲線形の棒電極間の接触面積は0.04 mm²で (棒先端の顕微

表1 エチレン共重合体類の物性値
Table 1. Physical properties of ethylene copolymers.

共重合モノマー	実験番号	含量 (mole %)	MFR* (g/10min)	密度 (g/cm ³)	融点 (°C)	結晶化度 (%)**
5プロモフェニルメタクリレート	BP5-1	0.69	4.9	0.970	118	49.5
	BP5-2	0.12	4.0	0.936	115	47.0
3プロモフェニルメタクリレート	BP3-1	0.37	3.6	0.936	115	47.0
	BP3-2	0.04	1.5	0.918	109	42.5
ベンジルメタクリレート	P-1	0.96	1.7	0.929	109	42.0
	P-2	0.09	1.1	0.919	109	42.0
3フッ化エチルメタクリレート	F3-1	3.0	3.0	0.948	103	37.5
	F3-2	0.17	3.0	0.924	112	45.0
低密度ポリエチレン	LDPE	—	1.0	0.916	109	42.5

* MFR; メルトインデックス (JIS K 6760).

** 結晶化度はDSC法によって求めた。

鏡観察により実測)，サンプル表面には金属蒸着を施さないものを用い，かつ沿面放電を防ぐためにテフロン製スペーサを用いた。電圧上昇率は 30 V/s である。試料に直列に入れた抵抗で検出された電流は超高速バッファアンプを通してデジタルメモリー（10 ns/clock rate）に記録した。この測定系のバッファアンプ以降の時間分解能は約 100 ns である。更に，このデジタルメモリーをプログラマブル高速トランジェントディジタイザと遅延ケーブル 30 m に置き換えることにより絶縁破壊前より約 150 ns までの間の電流挙動を，時間分解能 30 ns で観測した。

(3) X-線誘起 TSC の測定法 30 mm 径の金 (Au) 電極を蒸着した試料を用い，真空中 -180°C まで冷却する。その後，X 線 (20 mA, 35 kV) を 20 分間照射し励起キャリアでトラップを満たす。試料に 90 kV/cm の直流電圧を印加した後， $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し電流 (TSC) を測定した。

3. 実験結果および検討

(3・1) インパルス絶縁破壊強度

(1) 温度依存性 図 3 に代表的な共重合体のインパルス電圧印加の絶縁破壊強度 (F_B) の温度依存性を示す。共重合体 BP 5-2 および F 3-2 では全温度領域において比較対象とした低密度ポリエチレンより高いが，ハロゲン原子を含まない共重合体 P-1 ではむしろ低密度ポリエチレンより低くなる。一方，ハロゲン原子を含む共重合体でも共重合率が高い (共重合体 F 3-1) と逆に低密度ポリエチレンより低くなる。

(2) 共重合率依存性 図 4 に -196°C (液体窒素中) における絶縁破壊値のコモノマ濃度依存性を示す。ハロゲン原子を含まないベンジル共重合体 (P) ではほとんどその濃度依存性が見られず，むしろ若干の単調減少傾向にある。一方，ハロゲン原子を含む BP 5-，BP 3-，F 3- の各共重合体ではそのコモノマ濃度が約 0.1 mole% で絶縁破壊値が最大値を示す。すなわち，ハロゲン原子を含む側鎖をポリエチレン中に導入することによって，一つはそれが不純物散乱中心として働き自由電子の平均自由行程を短くすること。更には，電気陰性度の大きいハロゲン原子が電子性トラップとして働き，その結果として電子の加速を押さえることとなり，実行的な電離係数が低くなり電子なだれ破壊が抑制されて F_B が上昇すると考えられる。しかし，多量のコモノマの導入は逆に欠陥部として作用するようである⁽¹⁰⁾。一方，高温領域 (30°C および 90°C) においても BP 5-，BP 3-，F 3- の各共重合体では， -196°C と同様の F_B のコモノマ濃度依

図 3 共重合体類のインパルス絶縁破壊強度の温度依存性

Fig. 3. Temperature dependence of impulse breakdown strength of various kind of ethylene.

図 4 共重合体類のインパルス絶縁破壊強度の共重合率依存性

Fig. 4. Dependence of impulse breakdown strength on comonomer content at -196°C .

存性を示し，同じくコモノマ濃度が約 0.1 mole% で絶縁破壊値が最大値を示した。Oakes⁽¹¹⁾ は，ポリエチレンを塩素化すると低温領域では F_B が高くなるが，高温領域では低下することを報告している。ここに示したハロゲン含有ポリエチレン共重合体では低温領域 (-196°C) から高温 (90°C) までの広い温度範囲にわたって比較的低密度ポリエチレンより高い F_B を有している。また，これらの現象は高濃度の共重合体 (例えば，BP 5-1; 0.69 mole% 含有) を一般のポリエチレンにブレンド配合しても同様の絶縁破壊向上の効果を得ることができた。以下，ハロゲン含有ポリエチレン共重合体の絶縁破壊機構の解明のため，更に高電界電気伝導および X 線 TSC から電気伝導特性を検討する。

図 5 共重合体の高電界電気伝導
Fig. 5. High field conduction of copolymers.

〈3・2〉 高電界電気伝導 ハロゲン含有ポリエチレン共重合体に 30 V/s のランプ電圧を印加したときの 30°C および 90°C での電流-電界特性を図 5 に示す。低含量領域 (1 mole% 未満) のハロゲン含有ポリエチレン共重合体では絶縁破壊直前の数 MV/cm の高電界における電流が著しく抑制されていることがわかる。しかし、高含量領域 (2 mole% 以上; F3-1) ではこの高電界における電流の抑制効果が認められない。これら高電界電気伝導の測定結果は、コモノマ含量約 0.1 mole% 付近で電流の抑制効果が最も大きいことを含めて、前述の絶縁破壊特性に極めて良く対応している。

〈3・3〉 X 線誘起 TSC 図 6 および図 7 にエチレン共重合体の X 線誘起 TSC の測定結果を示す。X 線照射のない場合の TSC (電流) との差が、X 線照射で導入されたトラップキャリアの解放による TSC である。

ブロム含有共重合体 (図 6 参照) では 0~−20°C 付近に大きなピークが現れる。一方、フェニル基にハロゲン原子をもたないベンジル共重合体の場合には、このようなピークは見られない。これらの結果は、ブロム化フェニル基の共重合によってポリエチレン中にキャリアトラップが導入されることを示唆している⁽⁶⁾。

ブロム含有共重合体のトラップの起源としては非晶領域に存在する電気陰性度の大きいブロム原子が考えられる。−20°C 付近の TSC を支配するトラップ深さの活性化エネルギーを得るため、イニシャルライズ法を適用して⁽¹²⁾ 評価した結果、約 0.4 eV の値を得た (図 8 参照)。

図 7 にフッ素含有共重合体の TSC を示す。ブロム

図 6 共重合体の X 線誘起 TSC (1)
Fig. 6. X-ray induced TSC of copolymers (1).

図 7 共重合体の X 線誘起 TSC (2)
Fig. 7. X-ray induced TSC of copolymers (2).

含有共重合体の場合と同様にフッ素含有共重合体の場合もコモノマ含量の低い領域 (0.17 mole%) では、0~−20°C 付近に大きなピークが現れる。一方、2.9 mole%

図 8 BP 5-2 の部分加熱法 TSC
Fig. 8. Partial heating TSC of BP5-2.

の共重合率である F 3-1 ではこのピークが消失しているが、この現象は高含量ブrom含有共重合体 (BP 5-1) の場合において同様に観察されている。

以上のようにハロゲン原子を含むコモノマは適性量 (約 0.1 mole%) 共重合することによってキャリアトラップとして有効に働くことがわかる。この X 線誘起 TSC の結果は同じコモノマ含量のところでは高電界電気伝導が顕著に抑制され絶縁破壊が向上することとよく対応している。

4. ハロゲン含有ポリエチレン共重合体の絶縁破壊機構の考察

以上述べた TSC および高電界電気伝導の測定結果から、ハロゲン含有ポリエチレン共重合体の絶縁破壊機構を考察する。

ポリエチレン分子中の側鎖として導入されたコモノマはその立体的な配置より見て結晶ラメラ構造に取込まれることはなく、すべて非晶部に存在することとなる (図 10 参照)。これらの側鎖は深さ約 0.4 eV の電子性トラップとして働き、TSC での測定で得られたように -10°C 付近のピークとして表れる。また、これらハロゲン含有側鎖の導入により図 5 (a) に示すように高電界電気伝導が抑制される。TSC の -20°C 付近のピークから求めた緩和時間と高電界電気伝導の測定時間領域はほぼ同オーダーであるが、緩和時間の分布を考慮すれば上記トラップが高電界電気伝導の抑制に関係している可能性がある。この点に関しては今後更に検討が必要であるが、このような電子のトラップあるいはコモノマによる自由電子の散乱が電子の加速を妨げ、電子なだれが支配的であると考えられる低温領域での絶縁破壊強度が向上する⁽¹³⁾と考えられる。一方、ポリエチレンの高温領域での絶縁破壊機構が熱的であるか電子性であるかは多々議論されているところでで

図 9 共重合体の絶縁破壊前駆電流
Fig. 9. Current as a function of time backward from breakdown for copolymers.

あるが⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾、本ハロゲン含有ポリエチレン共重合体においても、ここで示した高電界電気伝導および TSC の結果のみではいずれが律速であるか明確でない。つまり、高電界電気伝導の抑制によるジュール熱の減少あるいは電子の加速の抑制により、それぞれ熱破壊、電子性破壊の向上を期待できる。そこで共重合体の絶縁破壊機構が熱的であるか電子性であるかを調べるため絶縁破壊に至る時間的遅れを測定した⁽⁸⁾。本ハロゲン含有ポリエチレン共重合体においては図 9 に示すように、少なくとも 100 ns までは電流の変化は見られなかった。熱的破壊過程をとるといわれているポリイミドの場合には破壊前約 1 mm 秒前から印加電界が一定にもかかわらず電流の急増が見られるのとは⁽¹⁵⁾異なった結果である。

以上のことより、本実験条件下では破壊の時間遅れが ns オーダ以下と考えられる電子的破壊過程が絶縁破壊のトリガとなっている可能性が強いことを唆している。次に、いずれのコモノマの場合でも 0.1 mole % 付近で絶縁破壊強度 (F_b) を向上させるが、その領域を最大値としてその後は改良効果は減少していき、ついには 1 mole% を超えるところでは改良効果はほとんど見られなくなる。その原因については次のように考える。すなわち、図 10 の固体構造の模式図で示すように、ハロゲン含有ポリエチレン共重合体中のハロゲン側鎖分岐はその立体的な大きさから、ポリエチレンの結晶格子中には存在し得ず、必ず非晶部にのみ存在する。このハロゲン原子が低濃度の場合には非晶部に均一に分散して相対的な弱点となっている非晶部の補強にうまく寄与していると推定される。しか

図 10 共重合体の固体構造モデル
Fig. 10. Solid state model of copolymer.

しながら、このハロゲン原子が高濃度になると Dipole-Dipole 相互作用あるいは立体障害的な何らかの局所的なひずみ・欠陥をもつようになり、これが非晶部での電気特性に大きな変化をきたし総体的には絶縁破壊強度 (F_B) の向上効果を示さなくなると推定されるが、高含量領域での絶縁破壊強度 (F_B) の減少傾向については更に今後の検討が必要である。

5. ま と め

本論文では、これまでの電圧安定剤などの添加剤による補完的なものでなく、本質的な性能向上策として電子をトラップしやすい特殊な化合物を直接エチレンに共重合することによって耐高電圧性能を向上させる可能性について検討した。その結果、ブrom化合物、フッ素化合物との共重合体において、低密度ポリエチレン (LDPE) と比較して絶縁破壊値が向上することを示した。

これらの共重合体の電気特性を検討し、その絶縁破壊機構についての考察を行った結果、次の点を明らかにした。

(1) ハロゲン原子を含む各共重合体ではそのモノマ濃度が約 0.1 mole% で絶縁破壊値が最大値を示す。

(2) 高電界電気伝導および TSC の測定結果からハロゲン含有ポリエチレン共重合体の絶縁破壊機構の考察を試みた。

(i) TSC での測定では、共重合により -10°C 付近にピークが現れ、その深さは約 0.4 eV の電子性トラップとして評価された。

(ii) ハロゲンを含有したモノマの共重合化により高電界電気伝導が抑制された。

これらの電気伝導特性から、ハロゲン原子が電子トラップとして働き高電界での電子加速を抑え、その結果、低温領域では電子なだれ破壊で決定される絶縁破壊強度が上昇すると解釈できた。

(3) 共重合体の高温における絶縁破壊機構が熱的であるか電子性であるかを調べるため、絶縁破壊に至る時間的遅れを測定した。その結果、本ハロゲン含有ポリエチレン共重合体においては少なくとも 100 ns までは電流の変化は見られなかった。この結果は、破壊の時間遅れが ns オーダ以下と考えられる電子的破壊過程が絶縁破壊のトリガとなっている可能性が強いことを示唆している。

本研究実施にあたり、多大な御協力をいただいた広瀬達也氏 (現在、東芝勤務)、久野忠文氏 (現在、NHK 勤務)、柳根 敏氏 (当時、名古屋大) に深く感謝いたします。

(平成 2 年 8 月 10 日受付, 同 2 年 12 月 3 日再受付)

文 献

- (1) 福田・岩田・入江, 他: 「CV 電力ケーブルの技術進歩」, 古河電工時報, **76**, 431 (昭 60-4)
- (2) 神永: 「50 万ボルト CV ケーブルの開発」, 電学誌, **106**, 569 (昭 61-6)
- (3) 神永: 「275 kV 長距離地中送電用 CV ケーブルの開発と建設技術の確立」, 同上, **106**, 569 (平 2-6)
- (4) M. Ieda & M. Hikita: "Recent Studies on electrical Breakdown in Polymers", *Memoirs of Faculty of Engineering, Nagoya University*, **35**, 205 (1983)
- (5) M. Ieda, T. Mizutani & Y. Suzuoki: "TSC and TL Studies of Carrier Trapping in Insulating Polymers", *ibid.*, **32**, 173 (1980)
- (6) T. Mizutani, Y. Suzuoki & M. Ieda: "Thermally Stimulated Currents in Polyethylene and Ethylene-vinyl-acetate Copolymer", *J. Appl. Phys.*, **48**, 2408 (1977)
- (7) M. Hikita, S. Tajima, I. Kanno, I. Ishino, G. Sawa & M. Ieda: "High-field Conduction and Electrical Breakdown of Polyethylene at High Temperature", *Japan J. Appl. Phys.*, **24**, 988 (1985)
- (8) M. Hikita, I. Ishino, G. Sawa & M. Ieda: "Electrical Breakdown of Silane Crosslinked Polyethylene", *Trans. IEE of Japan*, **106**, 77 (1986)
- (9) I. Ishino, S. Doi, G. Sawa, M. Hikita, I. Kanno & M. Ieda: "Electrical Breakdown of Ethylene Copolymers", *Proc. of 2nd Int. Conf. Conduction & Breakdown in Solid Dielectrics (Erlangen)*, **76** (1986)
- (10) K. Yoshino, S. Harada, J. Kyokane, S. Iwakawa & Y. Inuishi: "Carrier Mobilities and Breakdown in Halogen Doped Polymers", *J. Appl. Phys.*, **51**, 2714 (1980)
- (11) W. G. Oakes: "The Electric Strength of Some Synthetic Polymers", *J. Inst. Elect. Engrs.*, **96**, [1], 37 (1949)
- (12) R. A. Creswell & M. M. Perlman: "Thermal Currents from Corona Charged Mylar", *ibid.*, **41**, 2365 (1970)

- (13) M. Ieda: "Dielectric Breakdown Process of Polymers", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, EI-15, 206(1980)
- (14) J. J. O'Dwyer: The Theory of Electrical Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (1973) Clarendon Press, Oxford
- (15) M. Hikita, S. Tajima, I. Kanno, G. Sawa & M. Ieda: "New Approach to Breakdown Study by Measuring Pre-breakdown Current in Insulating Materials", *Japan J. Appl. Phys.*, 23, L886(1984)

石 野 巖 (正員)

昭和21年1月19日生。46年3月名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了。同年4月三菱油化(株)入社。四日市総合研究所・高分子開発研究所に勤務，現在に至る。主として，高分子の分子構造・高次構造と物性に関する研究，新規共重合体材料ならびに，電気絶縁用高分子材料の開発に従事。高分子学会会員。

匹 田 政 幸 (正員)

昭和28年10月23日生。57年3月名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。同年4月同大学工学部助手，平成元年3月同講師，現在に至る。工学博士。この間，主に有機高分子材料の電気物性の研究に従事。60年8月より62年7月までMIT工科大学高電圧研究所客員研究員としてKerr効果による電子線照射固体誘電体中の電荷分布測定に関する研究に従事。応用物理学会，高分子学会会員。

鈴 置 保 雄 (正員)

昭和25年5月26日生。53年3月名古屋大学大学院博士課程修了。同年4月同大学工学部電気学科助手，62年12月講師，平成元年3月

助教授，現在に至る。工学博士。この間，54年10月～56年9月，アメリカ・ノースウェスタン大学研究員。主として，誘電・絶縁材料，半導体材料，薄膜エレクトロニクスに関する研究に従事。応用物理学会会員。

水 谷 照 吉 (正員)

昭和16年5月9日生。44年3月名古屋大学大学院博士課程電子工学専攻修了。44年4月同大学電気工学科助手，51年4月同講師，53年2月同助教授，62年7月同教授，現在に至る。工学博士。48年6月より49年12月カナダ・ラバール大学客員研究員。主に，誘電・絶縁材料，半導体材料薄膜デバイス，有機エレクトロニクスに関する研究に従事。IEEE，応用物理学会，高分子学会会員。

家 田 正 之 (正員)

大正14年10月8日生。24年3月名古屋大学工学部電気学科卒業。35年同大学助教授，41年同教授，61年同工学部長，平成元年3月名誉教授。同年4月愛知工業大学教授，現在に至る。工学博士。放電物理(主として，高電界の電気伝導と絶縁破壊)および誘電体工学，高電圧工学を総括した電気絶縁工学に関する研究と教育に従事。60年5月電気学会副会長。61年10月同電子・情報・システム特別委員会委員長などを歴任。現在，第14期日本学術会議会員，CIGRE(SC.15)日本代表委員。45年，48年，52年，58年電気学会論文賞，55年同電力賞受賞。電子情報通信学会，日本物理学会，応用物理学会，高分子学会，CIGRE，IEEE会員。