

ポリエチレンの高電界電気伝導と絶縁破壊*

—電子線照射効果—

山 田 達 朗**

1. ま え が き

ポリエチレンの基本的な絶縁破壊現象に関しては古くから研究されており、極低温、ガラス転移温度以下では電子なだれが⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾、また融点近くの高温では電気—機械的破壊が⁽⁵⁾⁽⁶⁾関与していることが示されている。しかしポリエチレンを絶縁材料として実際に使用する温度領域、すなわち室温から100°C付近までの破壊機構に関しては、理論的にも実験的にも不明な点が多く、未だ十分解明されていない。

一方ポリエチレンの高電界における電気伝導機構に関しても、絶縁破壊機構を探る手掛りを得る目的から、種々論議されているが⁽¹⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾、いずれも試料の破壊電界よりもまだ低い電界領域の実験結果に基づいており、実験上の困難さのため、破壊直前までの電流測定⁽¹⁰⁾はほとんど行なわれていない現状である。

一般に固体絶縁物の電気伝導は、電界に対して連続した関係を有する現象であるが、絶縁破壊はある臨界電界に達すると、突発的に発生し瞬時に完了する現象である。従って高電界電気伝導から絶縁破壊への移行を、連続した一連の現象としてとらえることが可能かどうかは、その破壊の発生過程即ち破壊機構とも関連した興味ある問題であると考えられる。

筆者らは、以上の観点から、ポリエチレンの絶縁破壊に至るまでの伝導電流を測定し、破壊直前の電流（破壊前駆電流）と絶縁破壊強さとの相関関係に着目して、絶縁破壊機構を実験的に検討してきた⁽¹¹⁾。本報告では、破壊過程における空間電荷の振舞を追求するため、ポリエチレンに電子線を照射し、バルク内に人為的にキャリアトラップを生成させた試料を用いて、未照射ポリエチレン（オリジナルポリエチレン）の場合と同様の実験を、20~120°Cの温度領域にわたって行った。そして電子線照射効果を検討することから、空間電荷効果を考慮したポリエチレンの直流絶縁破壊機構を論じている。

2. 実 験 方 法

試料材料として、110 μ m厚のオリジナル低密度ポリエチレン（密度0.919、無添加、M.I 2.70、宇部興産製）に線量20Mradの電子線を、空气中で照射したフィルムを用いた。これを数10 μ m厚のRecess状に110°Cで加熱成形した後、5mm ϕ の電極を構成するよう金を真空蒸着した。その結果、空气中で測定しても周辺効果は起こらず、破壊は常にRecess状の部分で発生した。なお電子線照射後、加熱圧縮と同一条件で熱処理件を施したフィルム状試

* 昭和53年4月電気学会全国大会において発表

** 電気工学科 講師

原稿受付 昭和53年9月30日

料の赤外吸収スペクトルから、 960cm^{-1} に二重結合を示す吸収が観察された。また電子回折も行ったが、照射と熱処理による結晶化度の変化は認められなかった。

測定は空気中で行い、 10kV の直流安定化電源（川口電機、V-710）から試料に一定電圧を10分間印加し、その間の電流を微小電流計（タケダ理研、TR-8641）で測定した後、20分間短絡するという操作を、電圧を 1kV 刻みに増加しつつ、破壊に至るまで繰り返した。破壊が生ずると試料は突発的に短絡され、リレーおよび放電管が動作し、測定器と電源を保護する。この保護回路と、試料を Recess 状に成形したことから、破壊直前の電流測定が可能となったが、その詳細は既報⁴⁾にゆずる。

3. 実験結果

3-1 高電界伝導電流の電界依存性

電気伝導電流に及ぼす電子線照射効果を図1に示す。図中↑印はこの電界 (E_B) で試料が破壊したことを示し、その時の電流を破壊前駆電流 (I_{PRE}) とみなす。また試料が破壊したのは、一定電圧印加後数分以内のものが多かった。この時間を破壊遅れ時間 (t_{LAG}) とする。これらの値は、後に、破壊時の電氣的注入エネルギー $E_B I_{PRE} t_{LAG}$ を求める際使用する。なお前駆電流以外の伝導電流は全て電圧印加後の10分値を採用した。実線と黒丸は電子線照射の場合、破線は未照射（オリジナルポリエチレン）の場合の測定例である。破壊付近の高電界における伝導電流は直線で近似でき ($I \propto \sinh CE$, C は温度により変化する係数)、電界に対する勾配は温度が低くなるにつれ緩やかとなり、 20°C では飽和することが認められる。 120°C 付近では破壊直前の電流は急増する様子が観察できる。また同一温度で比較すると、電子線照射により、電流値は約1桁減少し、電界に対する勾配も緩やかになっていることがわかる。

次に片対数上に示された図1の照射ポリエチレンの測定データを、両対数上にプロットしたのが図2であり、図中一点鎖線は Child 則から導かれる勾配を示す。高温側、低温側とも

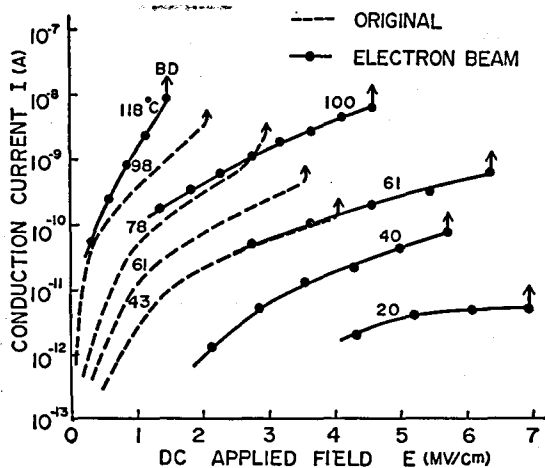


図1 伝導電流の電界依存性 (Log I-E 特性)

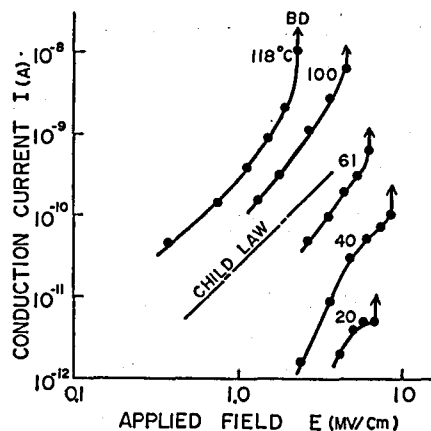


図2 伝導電流の電界依存性 (Log I-Log E 特性)

ある電界までは Child 則が成立しているが、60°C 以上ではより急勾配な電界で破壊が発生し、室温付近では Child 則あるいはそれ以下の勾配を示す電界において試料は破壊した。

また伝導電流の温度依存性から、照射ポリエチレンの見掛けの活性化エネルギーを算出すると、印加電界が 3.5MV/cm 以上の電界領域ではほぼ 0.40eV を示し、未照射ポリエチレンの 0.34eV¹⁰⁾ に比べ増大した。

3-2 絶縁破壊強さの温度依存性

図1で示した↑印の破壊強さを、各温度にわたり測定したのが図3である。電子線照射により、破壊強さは 2MV/cm 程度上昇している。照射による架橋のため、融点は高くなり、未照射ポリエチレンでは測定できなかった120°Cの絶縁破壊強さも求めることができた。同図から絶縁破壊強さの温度依存性を3つの温度領域に分けることができる。すなわち20°Cから40°C付近に至る領域(領域I)では、破壊強さは温度に対して比較的平坦な特性を持つ。次に約100°Cまでの領域(領域II)では、温度上昇につれ、破壊強さはだんだんと減少し、さらに120°C付近までの領域(領域III)では、破壊強さは急激な低下を示す。以下この3つの領域に分けて絶縁破壊機構を検討する。

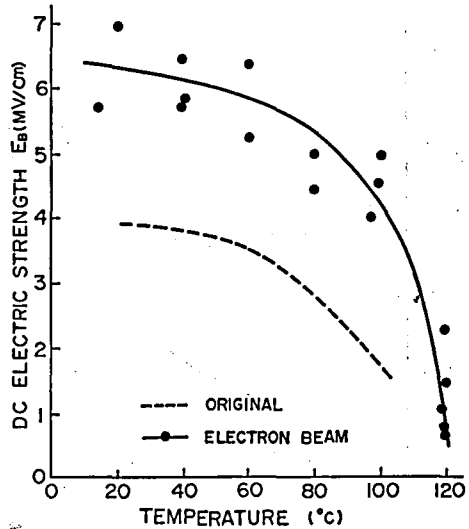


図3 絶縁破壊強さの温度依存性

4. 考 察

4-1 領域 I

この 40°C 以下の室温付近では、図2より破壊付近の伝導電流は Child 則あるいはそれより小さい勾配の電界依存性を示すこと、また絶縁破壊強さの温度依存性が少ないことから、破壊直前には空間電荷制限電流が流れており、破壊機構としては電子なだれが関与しているものと考えられ、インパルス絶縁破壊における他の報告¹⁰⁾と一致するが、本論文で取扱う破壊遅れ時間は非常に長い。

電子なだれ破壊では、絶縁破壊の発生に必要な初期電子数は極めて少くとも考えられるので、破壊強さと破壊前駆電流の間には直接の相関関係は存在しないものと予想できる。

次に電圧上昇法による交流 (60Hz) と直流の絶縁破壊強さを比較した表1の測定例¹⁰⁾にお

表1 交流, 直流絶縁破壊強さの比較

ポリエチレン	試料温度	直流破壊強さ	交流破壊強さ	交流破壊強さ/直流破壊強さ
オリジナル試料	15.0°C	5.87MV/cm	4.00MV/cm	0.68
電子線照射試料	16.5°C	6.30MV/cm	4.56MV/cm	0.72

注) 電圧上昇速度 500V/S, 交流破壊強さは波高値

いて、 16°C 付近の交流破壊強さが直流破壊強さよりも低いこと、また両者の比が、室温におけるポリエチレンの極性反転破壊電圧/直流破壊電圧の0.67、架橋ポリエチレンの0.7~0.75の値⁽⁴⁾とよく一致することからも、ホモ空間電荷が破壊値を上昇していることを裏付けることができる。

4-2 領域II

40°C から 100°C 付近に至る温度領域において、破壊近くの高電界伝導電流は、空間電荷制限電流⁽⁵⁾、Shottky 放出電流、Poole-Frenkel 電流⁽⁶⁾などの伝導機構からでは、未照射ポリエチレンの場合と同様⁽⁴⁾、十分に説明できない。例えば図1のデータをもとに、ポリエチレンの比誘電率 $\epsilon_r=2.3$ で算出した Poole-Frenkel 定数は 60°C で $7.3 \times 10^{-5} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{\frac{1}{2}}$ 、 100°C では $1.07 \times 10^{-4} \text{ eV} \cdot \text{V}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{cm}^{\frac{1}{2}}$ となり、異常に小さな値を示す。図1および図2で示したように、伝導電流の電界依存性は Child 則には従わず、 $\sinh CE$ で現されることから、トラップに捕獲された電子の輸送過程として、熱的励起による Hopping 伝導を考

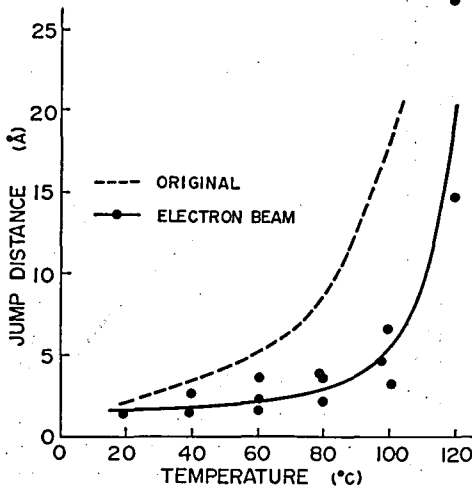


図4 ジャンプ距離の温度依存性

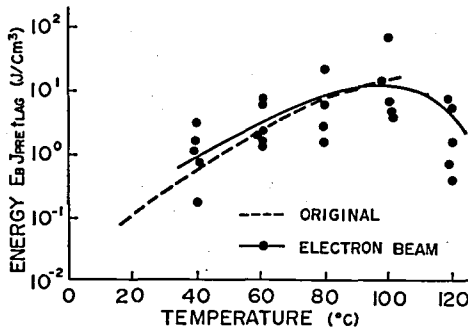


図5 絶縁破壊時の注入エネルギー

えることができる。図1から求めたジャンプディスタンスを図4に示すが Hopping 伝導として不合理な値ではなく、また温度依存性も妥当なものと思はれる。

次に絶縁破壊強さは、温度が上昇するにつれ単調に低下するが、電子線照射により、破壊前駆電流 I_{PRE} は減少し、絶縁破壊強さは増加した。しかし絶縁破壊時に注入した電気エネルギー $E_{BJPRE} \cdot t_{LAG} \text{ Joule/cm}^3$ (ただし J_{PRE} は I_{PRE} から求めた電流密度、 t_{LAG} は破壊遅れ時間) は、同一温度において比較すると、図5に示すように未照射ポリエチレンとほぼ同程度の値を示す。この絶縁破壊強さと破壊前駆電流の間に相関関係が成立するという実験事実から、破壊機構としてはジュール熱に基づく純熱破壊が関与しているものと考えられる。

従来この領域で生じる破壊は、領域Iと合わせて Frölich 氏の電子熱破壊から説明されることが多かった⁽¹⁾⁽⁶⁾。図3のデータを用いて、電子熱破壊理論に従って浅いトラップ単位分布の幅 ΔV を求めた結果、 $\Delta V=0.06 \text{ eV}$ となり、他の報告の 0.062 eV ⁽⁷⁾⁽⁸⁾ とよく一致し、この理論で説明できる可能性もあり、

電子熱破壊、純熱破壊のいずれが支配的であるかを判定することは難しい。

しかし、本実験では、前述の電気注入エネルギーがほぼ一定値になると破壊が発生する事実、さらに破壊遅れ時間が大きい（数分程度）こと、また破壊直前の伝導電流の電界依存性を考慮した結果、この領域での破壊機構は領域Ⅰとは異り、Hopping伝導から純熱破壊へと進行する破壊過程の方が電子熱破壊より支配的であると推論する。

なお、50°C以上で電気一機械的破壊の可能性を示唆している報告もあるが、図1に示すように、この温度領域では破壊直前の電流の急増が認められないことから、領域Ⅱではまだ電気一機械的破壊はさほど関与していないものと考えられる。

4-3 領域Ⅲ

この100°C以上120°C付近までの領域では、ポリエチレンの融点に近く、図4で示したジャンプディスタンスが100°Cをこえると急増することからも推定できるように、試料は軟化し、可塑の流れをおこしやすくなっている。照射ポリエチレンの破壊強さは、温度上昇につれ急激に低下している。また図5から、電氣的注入エネルギーが領域Ⅱよりも小さくて破壊が生じている。これらの実験結果から、既に報告されているように⁽⁶⁾⁽⁷⁾、この領域では電気一機械的破壊が生じていると考えられる。この破壊機構によると、破壊が近づくにつれ、Maxwell応力により試料の膜厚が薄くなり、内部電界は次第に上昇する。図1に示したように、破壊直前において120°Cの電流が急増する事実は、この考えを裏付けている。なお電気一機械的破壊には機械的な力が関与しているため、破壊前駆電流と破壊強さの間には直接的な相関関係は存在しないものと考えられる。

5. あとがき

ポリエチレンに電子線を照射すると、架橋と二重結合が生じ、未照射ポリエチレンよりも深い所に新たなトラップ準位が出現した。絶縁破壊に至るまでの伝導電流を測定し、その電界依存性、および破壊強さの温度依存性を中心に、電子線照射効果を検討した。その結果、20~120°Cにおけるポリエチレンの絶縁破壊機構を3つの温度領域に分けて考察した。

20~40°Cの領域では、電子なだれ破壊が関与しているものと考えられ、ホモ空間電荷が絶縁破壊過程を大きく支配していることが解った。40~100°C付近までの領域では、純熱破壊の可能性が高く、Hopping伝導の延長上に破壊が発生すると推論した。約100°C以上の領域では、電気一機械的破壊が生じていることを確認した。

絶縁破壊直前の電流から破壊機構を実験的に解明しようとする試みは、まだ始まったばかりであるが、破壊機構に関する有力な情報を獲得できることを、本論文では示した。

謝辞 本研究の共同研究者であり、常に御指導頂いている信州大学工学部宮入圭一助教授に厚くお礼申し上げます。また実験に協力された本校卒業生、池田淳一氏（現在 長野沖工業株式会社）と日野英俊氏（現在 中部電力株式会社）に、さらに膜厚測定に関して便宜を与えられた信州大学工学部太田善規講師に感謝致します。

参 考 文 献

- (1) 天川・森内・吉田・犬石：電学誌 84, 129-35 (昭39-6)。
- (2) 木谷・有井：電学誌 94-A, 251-6 (昭49-6)。

- (3) 宮入・山内・沢・家田：電学誌 91, 1962-8 (昭46-10).
- (4) 長尾・沢・家田：電学誌 96-A, 605-11 (昭51-12).
- (5) K. H. Stark & C. G. Garton : Nature 176, 1225-6 (1955).
- (6) R. A. Fava : Proc. IEE. 112, 819-23 (1965).
- (7) W. G. Lawson : Brit. J. Appl. Phys 16, 1805-12 (1965).
- (8) 宮内・矢作：電学誌 92-A, 36-45 (昭47-1).
- (9) 田中・犬石：電学誌 89, 673-82 (昭44-4).
- (10) C. G. Garton & N. Parkmann : Proc. IEE 123, 271-6 (1976).
- (11) 宮入・山田：絶縁材料研究会資料 EIM-77-8 (昭52-4), Japan. J. Appl. Phys 16, 1449-50 (1977).
- (12) 山田・宮入：昭和53年電気関係学会東海支部大会, No.124
- (13) 山田：電学誌 95, 432 (昭50-5).