

報告番号

※ 甲 第 1481 号

主 論 文 の 要 旨

題 名 Thermal Breakdown Process in Polymeric
Insulating Materials

(高分子絶縁材料の熱的絶縁破壊過程)

氏 名 近 田 政 幸

主論文の要旨

報告番号	※甲第	号	氏名	匹田政幸
------	-----	---	----	------

各種の有機高分子材料はその優れた電氣的、機械的特性のために電気絶縁材料として広く使用されている。しかしながら、近年の電気機器、電子デバイスの急速な発展に伴い、そこに使用される絶縁材料も印加電界、温度、高エネルギー放射線、などのより厳しい条件下で使用する必要性が生じてきた。このことから電気絶縁材料に対して、機械的特性などの向上と共に、高い絶縁耐力、高抵抗率あるいは低損失などの電気絶縁特性の一層の向上が期待されている。特に、送電電圧の高電圧化または、MOSデバイスのように印加電圧が比較的低くても極めて薄い膜厚のための高電界化の傾向があり使用絶縁材料の本質的な絶縁破壊の強さの向上が重要となりつつある。そのためには、絶縁破壊現象の基礎的な理解と高分子材料の固体構造と絶縁耐力の関係の把握を出発とした近代物性論的な解釈が必要である。このような物性論的な見地より、絶縁物内の電気現象の基礎機構を正しく把握し、新しい電気技術の要求にあう絶縁材料の開発、改良のための指針を得ることは重要である。

本論文は、以上の観点から、種々の高分子絶縁材料に対して、特に、実用に際して重要となる高温領域における電気絶縁破壊過程について検討を行ったものである。得られた実験結果は、主に、熱的破壊過程に基づいて解釈がなされている。以上の結果をもとに、電気機器に対する合理的な絶縁設計の指針および新しい高分子絶縁材料の合成に関する有意義な情報を与えることができた。

第1章は序論であり、本研究の目的および概要を述べている。

第2章は本論文の他の章において実験結果の考察を行うのに必要な、従来の固体の絶縁破壊理論を整理し概説している。

第3章では、現在最も実用的に耐熱性が優れているポリイミド(PI)の絶縁破壊特性について検討している。PIの高温領域における絶縁破壊機構が熱的破壊過程であり、熱処理に伴う導電率の低下により絶縁破壊の強さ(F_R)が向上することが

主 論 文 の 要 旨

報告番号 ※ 甲 第 号 氏 名 匹 田 政 幸

以前報告されている。導電率の低下の原因と考えられる、PI内に残存するポリアミド酸のイミド化に対する直接的な証拠は赤外分光分析では検知できなかった。それゆえ、本章ではPI試料を加水分解することによってその F_B への影響について検討した。加水分解処理はイミド化の場合とは逆にポリアミド酸の濃度を増加させる。一方、加水分解処理には水分吸収を伴い、また、 100°C 以上に加熱するとイミド化が始まる。従って、高温領域における絶縁破壊の測定に対しては再イミド化を考慮する必要がある。これらの過程の F_B に対する影響を考慮に入れて検討した結果、ポリアミド酸の存在がPIの絶縁破壊特性に影響を及ぼすことがわかった。このようにして、熱処理によるイミド化がPIの高温領域における絶縁破壊の強さの向上に寄与する1つの要因であることが確認された。

第4章では、高い誘電率、焦電性、圧電性のために広範な応用が期待されているポリフッ化ビニリデン(PVDF)の絶縁破壊特性について検討している。2軸延伸したPVDFの 50°C 以上の絶縁破壊の強さは温度の上昇と共に低下し、電界上昇率に依存したが、試料厚に依存しなかった。これらの実験結果より、測定温度領域においてはインパルス熱破壊が支配的であると考えられた。イオン伝導を仮定して絶縁破壊の強さの数値計算を行った。理論値を実験で得られた F_B と一致するようにして、イオン伝導のパラメータを評価し、活性化エネルギー $\phi = 0.9\text{ eV}$ 、イオンホッピング距離 $2\lambda_i = 9\text{ \AA}$ およびpre-exponential factor $j_0 = 12 \times 10^7\text{ A/m}^2$ を得た。次に、イオンの解離過程にPoole-Frenkel効果を含んだ場合について議論を拡張した。その結果、比誘電率が $10 \sim 14$ の場合に対して、評価されたパラメータは、 $\phi = 0.9\text{ eV}$ 、 $2\lambda_i = 4\text{ \AA}$ および $j_0 = 6.5 \times 10^5\text{ A/m}^2$ であった。更に、高温領域におけるPVDFの F_B を向上させるための指針を得るためにイオン伝導のパラメータの変化が F_B に与える影響について定量的に検討した。その結果、Poole-Frenkel効果の考慮の有無にかかわらず、PVDFの高温領域における

主 論 文 の 要 旨

報 告 番 号	※ 甲 第	号	氏 名	匹 田 政 幸
---------	-------	---	-----	---------

F_B を向上させるためには、通常考えられる不純物除去やイオン解離性物質の安定化によってイオン密度の減少を図る方法のほかに、固体構造を変化させてイオンホッピング距離や伝導の活性化エネルギーを変化できれば、その効果が大きいことを定量的に示した。最後に、固体構造と絶縁破壊の強さの関係について検討を行った。

第5章では、インパルス熱破壊を適用するために必要な近似の条件の理論的解析について検討を行っている。一般に、熱破壊の基本式において、試料からの熱放散が十分大きいときには、試料の熱時定数 t_{th} が絶縁破壊までの電圧印加時間 t_B に比較して同程度か小さい場合には熱放散項は無視できなくなり、単純にインパルス熱破壊形式とは言えない。しかし、 $t_B > t_{th}$ でも実験的にインパルス熱破壊形式とみなされうる場合がしばしば報告されている。これは試料界面からの熱伝達率 λ が小さいときには、 $t_B > t_{th}$ でも近似的にインパルス熱破壊が成立することを暗示している。本章では、4章で議論されたポリフッ化ビニリデンの絶縁破壊を例にとり、試料と一定温度の周囲媒質との境界領域における熱伝達を考慮し、その境界条件の与え方が絶縁破壊の強さの理論値に及ぼす影響について考察した。その結果、この境界の熱伝達率 λ を熱的絶縁状態 ($\lambda=0$) から理想放熱状態 ($\lambda=\infty$) まで変化させると絶縁破壊の強さの理論値が大きく変化することがわかった。しかし、試料表面からの熱損失を考慮して厳密に解いても、その解は熱伝達率がある値以下の範囲にあればインパルス熱破壊の解とほぼ同一であることを定量的に示した。また、絶縁破壊特性に及ぼす λ の影響についても検討を加えた。

第6章では、薄膜絶縁材料としての応用が期待されている有機高分子薄膜のなかで、比較的試料作製の簡単なプラズマ重合ポリスチレン薄膜 (PPS) の絶縁破壊特性について検討を行っている。絶縁破壊の強さ F_B は -196 から 200°C の温度領域において温度に依存せず、広い範囲で、電圧上昇率に依存した。また絶縁破壊特性は、電極金属、周囲媒質の影響を受け、そして両極性のプレストレス電界の上昇

主 論 文 の 要 旨

報 告 番 号	※ 甲 第	号	氏 名	匹 田 政 幸
---------	-------	---	-----	---------

と共に F_B は低下した。絶縁破壊の時間おくれの平均値は、 10^{-4} 秒程度であり、一般に電子的破壊過に対して考えられる $10^{-7} \sim 10^{-8}$ 秒よりかなり大きい値を示した。これらの実験結果は、PPS の絶縁破壊機構について議論した結果、既存の絶縁破壊理論に基づく単一の絶縁破壊過程では理解できないことがわかった。それに対して7章でPPS に対する新しい絶縁破壊モデルを提唱するが、そのモデルの基礎となる2つの結果を導いた。すなわち1) PPSの絶縁破壊は熱的破壊条件により決定され、2) 温度に依存しない注入過程が大きく関与していると結論された。

第7章では、第6章で得られた、PPSの絶縁破壊の結果を基にして、新しい絶縁破壊モデルを与えている。このモデルでは、電流は陰極からのファウラーノルドハイムトンネル放出電流により制限され、絶縁破壊はインパルス熱破壊に支配される。空間電荷を無視して、数値計算により求めた絶縁破壊特性は、 F_B の温度依存性、電界上昇率依存性、プレストレス依存性および絶縁破壊の時間おくれの実験結果を定量的にも説明できることがわかった。更に、定常状態の電子なだれをバルク内電導に取り入れて上と同様なモデルにより解析を行った。その結果、もし電子なだれによって生じる正孔の移動度がある値以上であれば、空間電荷はほとんど形成されないことが判った。これは前に行った空間電荷を無視した計算に対する一つの物理的解釈を与えていることが示された。

第8章では、種々の異なる物理的性質をもったポリエチレン(PE)の高温領域における絶縁破壊について検討を行っている。直線状上昇電圧を印加して得られた F_B は室温では試料の密度と融点の上昇と共に低下し、95℃ではこの関係が逆転した。これに関してマックスウェル応力による電気機械的変形と電気伝導に関して検討を行った。その結果、室温以上のPEの絶縁破壊特性は、単純な電気機械的破壊過程のみでは理解できないが、試料の機械的特性(ヤング率)に強く関係している可能性があることが示唆された。次に、PEの絶縁破壊に及ぼすシラン架橋の影響につ

主 論 文 の 要 旨

報 告 番 号	※ 甲 第	号	氏 名	匹 田 政 幸
---------	-------	---	-----	---------

いて検討を行った。 50°C 以上の温度領域で、シラン架橋により F_B の上昇が観測された。シラン架橋PEに対してもヤング率と F_B の関係について検討した結果PEの高温領域における直流電圧による F_B は、シラン架橋PEの場合も含めて、試料のヤング率と密接な関係があることがわかった。

第9章は、本論文の総括で、本研究により得られた主な知見を述べると共に、その工学的応用に関して述べたものである。