

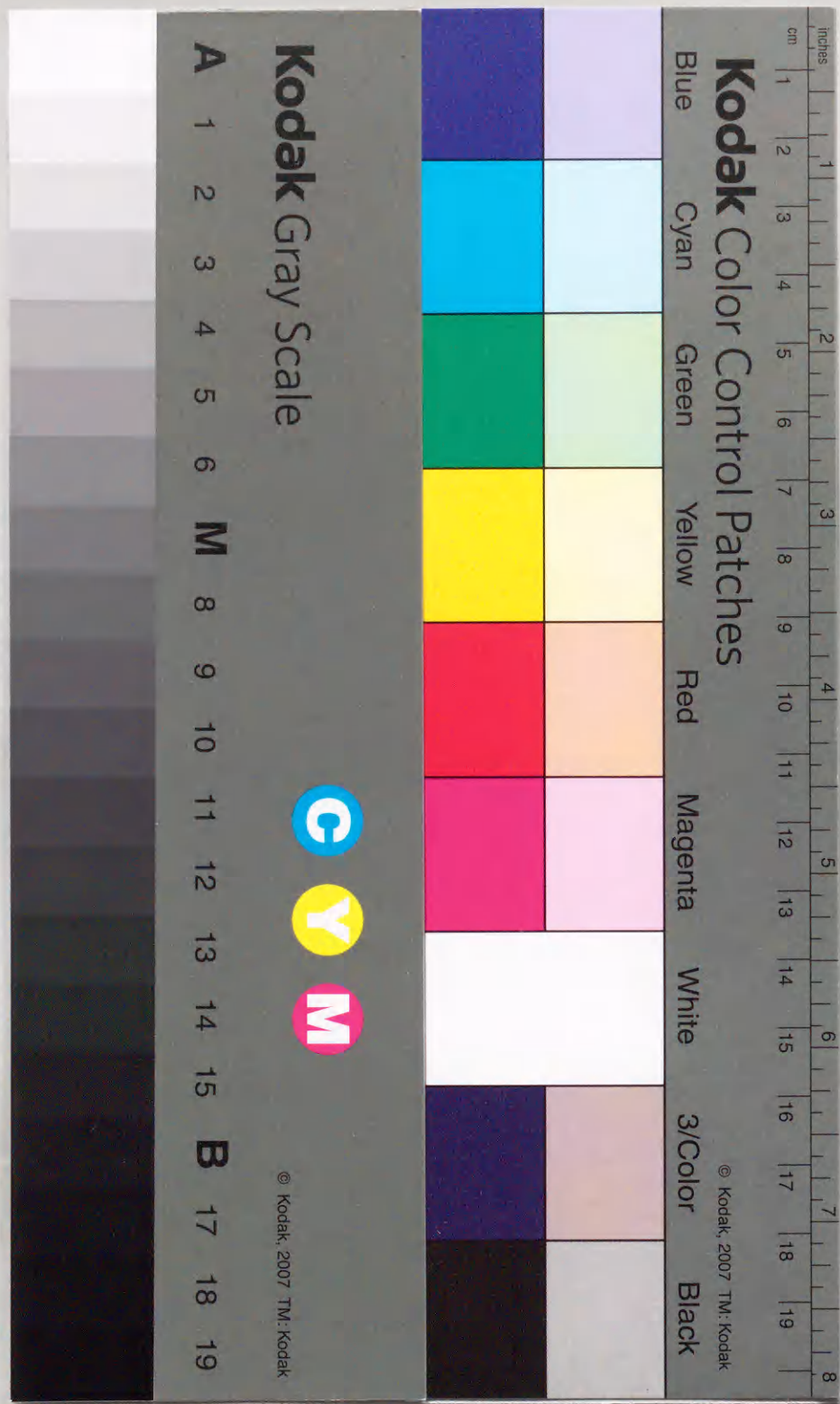
高分子電気絶縁材料の交流高電界下における  
誘電損失機構に関する研究

平成 2 年

豊橋技術科学大学

工学博士

所 哲郎



①

高分子電気絶縁材料の交流高電界下における  
誘電損失機構に関する研究

平成 2 年

豊橋技術科学大学

工学博士

所 哲郎

論文要旨

論文題目 高分子電気絶縁材料の交流高電界下における誘電損失機構に関する研究

ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) などの無極性高分子は、電力ケーブルや電力用コンデンサの絶縁または誘電材料などとして広く使用されている。これらは超電導電力機器への応用も期待されており、今後より厳しい電界および温度などの使用条件が要求されつつある。これらの電気的特性の研究は、主に直流電界下やインパルス電圧による絶縁破壊特性、導電特性および低電界誘電特性の見地から行われている。本論文は、主にこれらの無極性高分子のフィルム状試料を対象として、実用上重要な交流高電界下での誘電的振る舞いを極低温から試料融点近くまでの広範囲な温度で測定し、その誘電損失発生機構を明らかにしたものである。さらに、交流高電界誘電特性の新しい研究手法として、極微小な交流損失電流波形を試料の充電電流から分離観測する方法を考案し、その測定を行った結果についても述べている。

第1章では序論として、本研究の目的と背景ならびに本論文の各章の概要を述べ、第2章では、本研究に関連するこれまでの研究を概説するとともに、本研究で用いた各種高分子材料および実験方法についてまとめている。

第3章では、PEフィルムの室温領域における高電界誘電特性について、主に誘電正接 ( $\tan \delta$ ) の電界および時間依存性の観点から測定を行い、これらが電極条件、

試料温度, 試料の酸化度, 試料の密度および試料厚さなどによりどの様に変化するかを明らかにしている。第4章では、これまでほとんど検討例の無い極低温領域における高分子フィルムの高電界誘電特性について明らかにしている。第5章と第6章では、高温領域におけるPPおよびPEフィルムの高電界誘電特性についてそれぞれ述べており、 $\tan\delta$ が高温高電界領域で急増することを明らかにしている。第7章では、室温領域におけるPEフィルムの $\tan\delta$ の時間依存性について、多緩和形現象に基づく数値解析を用いて検討している。第8章では、有極性高分子の一つであるエポキシ樹脂の高電界誘電特性について、第3章から第7章に述べた無極性高分子フィルムの高電界誘電特性との違いを明らかにしている。

第9章では、高調波成分を含んだ非線形応答時を含めて、誘電材料の極微小な交流損失電流の波形を充電電流から分離して計測する手法の開発について述べている。第10章では、この交流損失電流波形の計測技術を応用し、油-フィルム複合絶縁系のガルトン効果の発生とその交流損失電流波形の非線形な振舞いの様子を、印加電界の大きさと周波数をパラメータとして明らかにしている。第11章では、PEフィルムの高電界 $\tan\delta$ と交流損失電流波形との関係について述べており、高温高電界領域における $\tan\delta$ の急増の原因について、導電電流の非線形な急増との関連から解明を試みている。

最後に第12章では本論文の総轄を述べるとともに、今後の研究に対するいくつかの課題について言及している。

## Summary

Nonpolar polymers such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) have excellent electrical insulation properties and are now widely used in cable insulation and capacitor dielectrics. Their electrical properties have been studied extensively from various points of view. But the high-field dielectric properties have not been studied mainly because the dielectric constant is usually independent of the electric field and the low-field data well suffice for practical purposes. It is well known that the electric field dependence of dc conductivity of many polymers shows non-linearity at high electric field. A similar behavior must occur in the high-field ac conductivity, but only limited reports on such phenomena have been made so far.

The purpose of this study is to clarify the high-field characteristics of dielectric dissipation properties of nonpolar polymer films. The measurements were mainly made on the electric field dependence of high-field dissipation factor ( $\tan\delta$ ) at power frequency in wide temperature range and on the variation of  $\tan\delta$  with voltage application period. The results are discussed in terms of the carrier generation in the bulk due to the modified Poole-Frenkel effect, the carrier injection from the electrodes, the trapping of the carriers and the formation of the space charges.

In Chapter 1, as the introduction of this study, the purpose, the background and the abstract of this thesis are stated.

In Chapter 2, the forerunner's studies concerned with this thesis are summarized. The reviews to date on the study of dc and ac properties of both nonpolar and polar polymers are stated. This chapter also involves the characteristics of the specimen and the

experimental procedures.

In Chapter 3, high field dielectric properties of low-density PE (LDPE) films around the room temperature are discussed. As the applied ac field increase,  $\tan\delta$  increases gradually. With the voltage application period, the high-field  $\tan\delta$  decreases. This time variation of  $\tan\delta$  is accelerated with increase in the applied electric field and with temperature.

In Chapter 4, experimental investigations on the electric stress dependence of  $\tan\delta$  in nonpolar polymers at cryogenic temperature is described. It becomes clear that with the increase of the electric stress  $\tan\delta$  of LDPE film at 4.2K increases at first, then decreases and again increases, showing minimum point at about 10 kV/mm.

In Chapter 5 and 6, the high field dielectric properties of PP and PE films measured at 50Hz and 400Hz above room temperature are discussed respectively. At low temperature, their high field  $\tan\delta$  is almost independent of the frequency of the applied field. However, at high temperature their ac conductivity are independent of the frequency. The theoretical analysis shows the high field dielectric loss is governed by two processes: one being due to the carrier motion of the ac Poole-Frenkel type and the other due to the dc type carrier transport which comes to prominent in the higher temperature region.

In Chapter 7, numerical analysis of time variation of  $\tan\delta$  of LDPE films is discussed. This phenomenon is simulated by a multi relaxation (deaccomodation) process. For the variation of time dependence of  $\tan\delta$  with each electric field, the model gives a good agreement between the experimental and the calculated values.

In Chapter 8, high field dielectric properties of epoxy resin films are discussed. The field and the time dependence of  $\tan\delta$  are

not observed when the experimental temperature is lower than the curing temperature. Above the curing temperature, however,  $\tan\delta$  increases with the progress of post curing of resin.

In Chapter 9, development of new method for measuring ac dissipation current and its waveform around power or higher frequency in dielectric materials is discussed. The new method is elaborated by the use of an unbalanced operation of the current comparator type capacitance bridge and by the deconvolution technique of signal processing. Evaluating the transfer function of this measuring system, one is able to estimate the dissipation current waveform of dielectric material under high ac field application.

In Chapter 10, electric field dependence and non-linear dissipation current waveform in oil-film composite insulating system are measured. The electric field dependence of  $\tan\delta$  in this system has a peak and then decreases, which is known as Garton effect. The results are discussed in terms of the variation of dissipation currents and their waveforms with applied field and frequency.

In Chapter 11, high field dielectric property and its relation to ac dissipation current waveform of LDPE film above room temperature are discussed. Around room temperature, electric field dependence of  $\tan\delta$  has a small field dependence. In this region the ac dissipation current waveform shows saturation around the voltage peaks in phase. However, at higher temperatures, the high field  $\tan\delta$  tends to have large field dependence. In this region the ac dissipation current waveform deforms and has nonlinear behavior around the voltage peaks.

Finally, in Chapter 12 the main results and conclusions throughout the present investigation are summarized.

# 高分子電気絶縁材料の交流高電界下における誘電損失機構に関する研究

目 次	ページ
第1章 序 論 .....	1
1. 1 本研究の目的と背景 .....	1
1. 2 本論文の概要 .....	2
1. 3 参考文献 .....	5
第2章 本研究に関連するこれまでの研究 .....	6
2. 1 まえがき .....	6
2. 2 直流電界下における電気伝導 .....	6
2. 2. 1 絶縁材料の電流応答の概説 .....	6
2. 2. 2 電気伝導に寄与するキャリア .....	9
2. 2. 3 高電界電気伝導機構 .....	10
2. 3 交流電界下における誘電特性 .....	16
2. 3. 1 誘電分極 .....	16
2. 3. 2 複素誘電率 .....	17
2. 3. 3 誘電損 .....	20
2. 4 低電界誘電特性に関するこれまでの研究の概説 .....	20
2. 4. 1 誘電余効現象 .....	22
2. 4. 2 誘電緩和現象の機構 .....	23
2. 5 高電界誘電特性に関するこれまでの研究の概説 .....	23
2. 5. 1 高分子厚膜試料の高電界誘電特性に関する研究 .....	23
2. 5. 2 交流電界下における伝導機構に関する研究 .....	24
修正プール・フレンケルモデル .....	24
2. 5. 3 高電界誘電特性の数値計算手法に関する研究 .....	25
2. 6 本研究で対象とした各種高分子材料の概説 .....	27

2. 6. 1	ポリエチレン	27
2. 6. 2	ポリプロピレン	31
2. 6. 3	エポキシ樹脂	34
2. 7	高電界誘電特性の計測方法	35
2. 7. 1	測定用電極形状	35
2. 7. 2	測定回路	39
2. 8	参考文献	42
第3章 室温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性		
3. 1	まえがき	44
3. 2	試料	45
3. 2. 1	平行平板金属電極はさみこみ試料	45
3. 2. 2	エポキシ樹脂モールド試料	46
3. 2. 3	酸化試料	46
3. 3	実験方法	48
3. 4	実験結果	48
3. 4. 1	$\tan\delta$ の電界依存性	48
3. 4. 2	$\tan\delta$ の時間依存性	52
3. 4. 3	試料酸化の誘電特性への影響	57
3. 5	検討	57
3. 5. 1	$\tan\delta$ の電界依存性	60
3. 5. 2	$\tan\delta$ の時間依存性	65
3. 5. 3	試料酸化の誘電特性への影響	66
3. 6	まとめ	68
3. 7	参考文献	68
第4章 極低温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性		
4. 1	まえがき	71
4. 2	試料および実験方法	71
4. 2. 1	試料	71

4. 2. 2	実験方法	72
4. 3	実験結果	72
4. 3. 1	液体窒素中含浸試料の電界依存性	72
4. 3. 2	エポキシ樹脂モールド試料の電界依存性	74
4. 3. 3	極低温領域の電界依存性に及ぼす試料酸化の影響	74
4. 3. 4	極低温領域におけるLDPEの低電界 $\tan\delta$ の温度特性	77
4. 4	考察	77
4. 5	まとめ	80
4. 6	参考文献	81
第5章 高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性		
5. 1	まえがき	83
5. 2	試料	84
5. 3	実験方法	85
5. 4	実験結果	85
5. 4. 1	BOPPフィルムの高電界 $\tan\delta$ の温度特性	85
5. 4. 2	BOPPフィルムの $\tan\delta$ の電界依存性	88
5. 4. 3	BOPPフィルムの容量の電界依存性	88
5. 4. 4	BOPPフィルムの交流導電率の電界依存性	88
5. 5	考察	91
5. 5. 1	$\tan\delta$ と交流導電率 $\sigma$ との関係	91
5. 5. 2	BOPPフィルムの損失発生機構の検討	92
5. 6	まとめ	94
5. 7	参考文献	96
第6章 高温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性		
6. 1	まえがき	97
6. 2	試料および実験方法	98
6. 2. 1	試料	98
6. 2. 2	高電界誘電特性の測定方法	98

6. 3 実験結果と検討	100
6. 3. 1 50HzにおけるLDPEフィルムの高電界誘電特性	100
6. 3. 2 印加電界周波数による高温領域の $\tan \delta$ の電界依存性の変化	100
6. 3. 3 LDPEフィルムの交流導電率の電界依存性	103
6. 4 考察	103
6. 5 まとめ	104
6. 6 参考文献	105
第7章 室温領域におけるポリエチレンフィルムの $\tan \delta$ の時間依存性とその解析	107
7. 1 まえがき	107
7. 2 試料および実験方法	107
7. 3 時間依存性の解析方法	108
7. 4 実験および解析結果と検討	109
7. 4. 1 時間依存性の実験および解析結果	109
7. 4. 2 導電損失機構の時間依存性に対する検討	112
7. 4. 3 双極子の緩和時間変化の時間依存性に対する検討	113
7. 4. 4 室温における $\tan \delta$ の時間依存性に対する検討	113
7. 5 $\tan \delta$ の時間依存性のまとめ	116
7. 6 まとめ	118
7. 7 参考文献	118
第8章 エポキシ樹脂の高電界誘電特性	120
8. 1 まえがき	120
8. 2 試料および実験方法	120
8. 2. 1 試料	120
8. 2. 2 実験方法	122
8. 3 実験結果と検討	122
8. 3. 1 エポキシ樹脂の高電界誘電特性	122
8. 3. 2 新電極系によるエポキシ樹脂の影響の排除	124

8. 4 まとめ	129
8. 5 参考文献	129
第9章 交流損失電流成分の計測手法の開発	131
9. 1 まえがき	131
9. 2 試料および実験方法	132
9. 2. 1 試料	132
9. 2. 2 実験方法	133
9. 3 損失電流成分の観測方法とその原理	133
9. 4 実験結果	135
9. 4. 1 不平衡成分検出結果	135
9. 4. 2 LDPEおよびエポキシ樹脂の損失電流検出波形	137
9. 5 検討	137
9. 5. 1 損失電流成分観測方法について	139
9. 5. 2 誘電性試料の交流損失電流成分の評価	143
9. 6 まとめ	144
9. 7 参考文献	145
第10章 油-フィルム複合絶縁系のガルトン効果と交流損失電流波形	146
10. 1 まえがき	146
10. 2 試料および実験方法	146
10. 3 実験結果	147
10. 4 考察	150
10. 5 まとめ	155
10. 6 参考文献	155
第11章 ポリエチレンフィルムの交流損失電流波形	157
11. 1 まえがき	157
11. 2 試料および実験方法	157
11. 3 実験および評価結果	158



## 目次

1 1. 3. 1 $\tan \delta$ の測定結果	158
1 1. 3. 2 交流損失電流波形の測定結果	158
1 1. 3. 3 交流損失電流波形の評価結果	161
1 1. 4 交流損失電流波形の検討	161
1 1. 5 まとめ	163
1 1. 6 参考文献	164
第12章 総轄	165
1 2. 1 本研究により得られた知見	165
1 2. 2 今後の課題と問題点	171
1 2. 3 参考文献	172
謝辞	173
本研究に関する業績	174

## 第1章 序 論

## 1. 1 本研究の目的と背景

今日の高度産業化社会において、電気・電子工学分野の果たしている役割は極めて重要であり、その規模はますます増大し発展し続けている。この電気に関する分野は次の3つに大別される。

## I. 電力エネルギー部門

## II. 電気通信・情報・制御部門

## III. 電気・電子材料部門

これらのうち本論文は主にIおよびIIIに関係しており、電気絶縁材料などとしても広く用いられている高分子材料の高電界誘電特性に関する詳細な測定結果と、それらに対する考察を述べたものである。

上記の電力エネルギー部門の高電圧機器や電力ケーブル、あるいは全ての部門で利用されるエレクトロニクス機器を支えている技術的要素の一つはまさに電気絶縁であり、そこに用いられる絶縁材料自身も地道な発展を続けている。電気絶縁自身はほとんど機器機能上の主目的とはならないため目立たない存在であるが、電気絶縁材料は電気機器の絶縁部としてまた構造材として、電気・機械・温度・化学的など各種環境ストレスに耐えなければならない。その使用環境は今後ますます広範囲となり、より厳しい条件が要求されつつある。機器の寿命は絶縁部材の寿命と密接に関係することでもあり、近年、各種高ストレス環境下での研究が精力的に成されつつある<sup>(1)</sup>。

本論文で主に対象としたポリエチレンなどの無極性高分子は、化学構造が簡単であり、実用的にも電力ケーブル、電力用コンデンサの絶縁または誘電材料として広く使用されている。その電気的特性の研究は、主に直流電界下やインパルス電圧による絶縁破壊特性および導電特性と、低電界誘電特性の見地から広く行われており、種々の誘電現象が分子構造との相関から解明されてきた<sup>(2)(3)</sup>。しかしながら、材料自身が実際に使用されている交流電界下における高電界誘電特性、特に誘電正接 ( $\tan \delta$ ) に関する詳細な研究は、その測定の困難さなどから余り多くなされていなかった。近年注目を集めている超電導ケーブルの絶縁設計にお

いては、超電導体の交流損失に対して絶縁部材の誘電損失が同程度かそれ以下となるような、従来に比べてより小さい  $\tan \delta$  値が要求されている。さらには、超電導ケーブルの設計電界が現用ケーブルよりも高いことも考慮して、材料自身の高電界誘電特性の検討が非常に重要となりつつある<sup>(4) (5) (6) (7)</sup>。また、この極低温絶縁とは逆に、CVケーブルなどの使用温度は条件によっては90℃程度とポリエチレンの融点近くに達することもあり、高温領域における高電界誘電特性の研究も必要となってきた。このように省エネルギーの観点から、また、電力機器の絶縁設計や劣化診断などとの関連から、広範囲な温度領域における誘電材料の高電界誘電特性の研究を行う必要性が増してきた<sup>(8) (9)</sup>。

本論文の目的は、主に無極性高分子であるポリエチレンフィルムを対象として、これが実際に使用され、また、使用が期待されている広範囲な温度条件における交流電界下での誘電的振る舞いを高電界まで測定し、その誘電損失の様子と発生機構を明かとする事である。また、ポリエチレンとの比較のため、ポリプロピレンフィルムや有極性高分子であるエポキシ樹脂についての報告も行う。さらに、交流電界下における高電界誘電特性を研究していく上での新しい手法として、交流電界下における極微少な損失電流の波形を試料の容量成分を流れる充電電流から分離観測することが望まれている。本論文は高電界下を含めた交流損失電流波形の観測方法を考案し、実際にその測定を行った結果についても述べている。

## 1.2 本論文の概要

本論文は12の章からなる。1, 2章は論文の導入部である。第3章から第8章までは  $\tan \delta$  を主とした高電界誘電特性について、第9章から第11章までは交流損失電流波形についての本研究に関する主要業績論文の内容をまとめたものである。最後に、第12章では論文の総轄を述べ、論文全体が構成されている。各章の概要を以下に述べる。

第1章は序論として本研究の目的と背景ならびに本論文の各章の概説を述べている。

第2章は、本研究に関連するこれまでの研究と本研究で用いた各種高分子材料および実験方法について大まかにまとめている。2.2と2.3には本論文を構成する基本的な考え方と理論を、2.4と2.5には従来の実験結果として低電

界下と高電界下における誘電特性を概説している。2.6では本研究で対象としたポリエチレン・ポリプロピレンおよびエポキシ樹脂の概説を行っている。2.7では試料の作成方法と高電界誘電特性の測定回路および測定手法について述べている。

第3章は、無極性高分子であるポリエチレンフィルムの、主に室温領域における高電界誘電特性について述べたものであり、本論文の基本となる部分である。従来その測定の困難さからほとんど報告のなかったポリエチレンのフィルム状試料における高電界誘電特性の測定を、比較的簡便にかつ再現性良く行った結果について述べている。おもに  $\tan \delta$  の電界および時間依存性について言及し、これらが電極条件・試料温度・試料の酸化度・試料の密度および試料厚さなどによりどのように変化するかを詳細に明かにしている。

第4章は、極低温領域における高分子フィルムの高電界誘電特性の測定結果を述べている。低密度ポリエチレンフィルムの極低温領域における高電界誘電特性は、室温領域や他の高分子では見られなかった、 $\tan \delta$  の電界依存性に極小を持つことがあり、一種のガルトン効果的な振る舞いを示すという興味深い結果を与えている。

第5章は高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性についてまとめている。第6章のポリエチレンフィルムの場合とはことなり、高温領域まで低電界下における  $\tan \delta$  の値は増加しないが、結晶部融点の違いなどからより高温高電界までの測定が可能である。直流電界下における導電率の測定結果などから予想された様に、 $\tan \delta$  の電界依存性や温度特性が高温高電界領域で急増すること、その飽和現象が観測されることを、詳細な測定の結果明かとしている。

第6章は、高温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性の測定結果をまとめたものである。高温領域においては  $\tan \delta$  の低電界における値も急増し、さらに高温高電界領域では  $\tan \delta$  の電界依存性や温度特性が急増を示すことを、その詳細な測定の結果明かとした。そして、高温領域でCVケーブルなどが予期せぬ絶縁破壊を起こすことへの重要な手がかりを与えている。

第7章は、室温領域におけるポリエチレンフィルムの  $\tan \delta$  の時間依存性について、その数値解析結果をもとに検討している。  $\tan \delta$  が高電界印加時間の経過と共に低下していく現象は多緩和形の現象であり、キャリアトラップのエネルギ

一レベルの分布に2つのピークを持つキャリアの捕捉過程を考える必要性を示唆している。また、 $\tan \delta$ の時間依存性における増加に関しては、試料外部からのキャリアの注入過程を考慮することにより、実験結果とシミュレーション結果が良く一致することを示している。さらに本章ではこれらをもとに、 $\tan \delta$ の時間依存性に関するまとめを行っている。

第8章は、エポキシ樹脂の高電界誘電特性について簡単にまとめており、第3章から7章の無極性高分子フィルムの高電界誘電特性と、有極性であるエポキシ樹脂の特性との違いを明かにしている。

第9章は、誘電材料の極微少な交流損失電流成分の分離計測手法の開発について述べている。従来より定評のあるブリッジを用いたアナログ計測技術と、近年発展のめざましいデジタル計測技術とそのスペクトル領域での信号処理手法を用ることにより、高調波成分を含んだ極微少なひずみ波交流損失電流波形に対しても、その分離測定を可能とした。

第10章は交流損失電流波形の計測技術の応用例として、油-フィルム複合絶縁系のガルトン効果の発生と、その交流損失電流波形について述べている。損失電流波形がガルトン効果に起因すると考えられる非線形な振る舞いを示すことが、印加電界の大きさとその周波数をパラメータとして明かとなった。また、正弦波状の印加電界に対して余弦成分を持つ損失電流波形の観測に関しては、試料の充電電流との識別が困難となるため、損失電流波形を観測するには注意を要することが示唆されている。

第11章では、第10章に引き続き交流損失電流波形の観測結果として、ポリエチレンフィルムの交流損失電流波形について述べている。 $\tan \delta$ が比較的緩やかな電界依存性を有する部分の損失電流波形は、やや頭打ちな形となり、高温高電界側で $\tan \delta$ が急増を示す領域では損失電流波形が印加電界の波高値部分で突出した波形となることが明かとなった。 $\tan \delta$ の電界依存性の形から予想される損失電流波形との対比を行うことにより、交流電界下における損失発生機構に対する検討を行っている。

最後に、第12章では本論文の総轄を述べ、さらに今後の研究に対するいくつかの課題について述べている。

## 1.3 参考文献

- (1) たとえば電気学会雑誌特集：絶縁材料技術－その新しい側面－  
電気学会雑誌 Vol.110 No.5, 1990
- (2) W.G.Oaks and D.W.Robinson : J.Polymer Sci., Vol.14, pp.505-507 (1954)
- (3) S.Saito and T.Nakajima : J.Polymer Sci., Vol.36, pp.533-536 (1959)
- (4) 堀井、小崎：科学研究費エネルギー特別昭和58年度研究成果報告, pp.7-13 (1984)
- (5) Heybey und Muller: Kolloid-Z.u.Z. Polymere 251, pp.383-393 (1973)
- (6) P.S.Vincett : BRIT.J.APPL.PHYS.(J.PHYS.D), SER.2, VOL.2.  
pp.699-710 (1969)
- (7) J.le G.Gilchrist : IEE PROC. 128-A (No.3) pp.146-152 (1981)
- (8) 家田：絶縁材料関係の展望と期待について、電気学会論文誌A, 110巻 1号,  
pp.12-15 (1990)
- (9) 田中：基礎・材料・共通分野の展望と部門誌への期待 V. 絶縁材料,  
電気学会論文誌A, 110巻 1号, pp.44-48 (1990)

## 第2章 本研究に関連するこれまでの研究

2.1 まえがき<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>

誘電特性とは、電界によって絶縁体に誘起される電気分極現象の総称である。誘電特性を計測することにより材料の物性を解析することが可能となると共に、機器の劣化診断などにも応用されるようになった。歴史的には、20世紀初期にMaxwell氏らにより比誘電率の分子論的解釈が進められ、1920年代にDebye氏による有極性分子の存在の指摘となった。それ以後、理論及び実験とも急速な進歩を遂げており、誘電特性の物質構造との関連は微視的観点から比較的良く理解され、現在に至っている。また、これらは分子構造などを解析する手段としても、永久双極子モーメントの判定、誘電分散・誘電吸収の追跡による分子運動の解明、あるいは、光吸収スペクトルの解釈に対する重要な学理的基礎を与えている。このような物質構造に基づく誘電特性の物理的解釈により、適当な誘電率を持つ材料の分子構造、あるいは低誘電損を示す材料の分子構造に対する選択基準を与えることもまた可能となっている。

この物質の誘電特性は一般に印加電界の周波数あるいはパルス幅やそれらの大きさに依存すると共に温度や圧力などの関数でもある。従ってその計測方法としては周波数領域法、時間領域法、温度領域法および圧力領域法などに分類することができる。

本章では、本論文で取り扱っている無極性高分子材料であるポリエチレンやポリプロピレンフィルムおよび有極性高分子であるエポキシ樹脂の誘電特性を理解する上で必要な基本的事項と、本研究に関連するこれまでの研究の概要を述べる。また、試料の作成方法と高電界誘電特性の測定回路および測定手法についても概説する。

2.2 直流電界下における電気伝導<sup>(4)</sup>

## 2.2.1 絶縁材料の電流応答の概説

## I. 電流と導電率の定義

直流電界下における誘電特性の測定は、直流ステップ電圧を印加した後の電流の時間特性をもとにすることが多い。この場合、電流とは単位時間にある断面を通過する電気量として定義されている。従って絶縁材料中を流れる電流密度  $j$  は移動するキャリアの密度  $n$  とその移動速度  $V_d$  から

$$j = e n V_d = e n \mu E \quad (2.1)$$

となる。ここに  $E$  は印加電界、 $e$  は各キャリアのもつ電荷、 $\mu$  は移動度である。また電気伝導を記述する物理量の一つである導電率  $\sigma$  は次のように定義される。

$$\sigma = \frac{j}{E} = e n \mu = \frac{1}{\rho}, \quad (\rho: \text{抵抗率}) \quad (2.2)$$

## II. 電流-電圧特性

本論文で主に対象とした固体高分子電気絶縁材料の直流電界下における電気伝導は一般に図2.1の様に表される。本研究に用いたポリエチレンフィルムも基本的にこれと同様で、5 kV/mm 程度までのIのオーム則領域の後、IIの電流が印加電圧に対して非直線的増加を示す領域にはいる。その後、温度などの試料条件によっても異なるが飽和現象を示すなどして、IIIの絶縁破壊前駆電流から絶縁破壊の領域へと至る。

この高分子材料の電圧電流特性の一例として、ポリエチレンフィルムの直流ステップ応答の10分値から横軸に印加電界を $\sqrt{E}$ で、縦軸には導電率をlogスケールでプロット(プルーフェンケルプロット)した結果を、パラメータを試料温度で図2.2に示す<sup>(5)</sup>。今回主に対象としたポリエチレンフィルムでは、直流導電率は試料温度および印加電界により大きく変化することがわかる。

## III. 電流-時間特性

誘電体に時間  $t = 0$  にて直流電圧を印加すると、時間とともに減少する電流が観測される。その一例を図2.3に示す。電流  $I$  は、

$$I = I_{sp} + I_a + I_d \quad (2.3)$$

と表される。ここで、 $I_{sp}$  は、電極系の幾何学的寸法を充電する電流成分および電子、原子分極に基づく電流成分で瞬時的に減衰する。 $I_a$  は、比較的緩慢な電

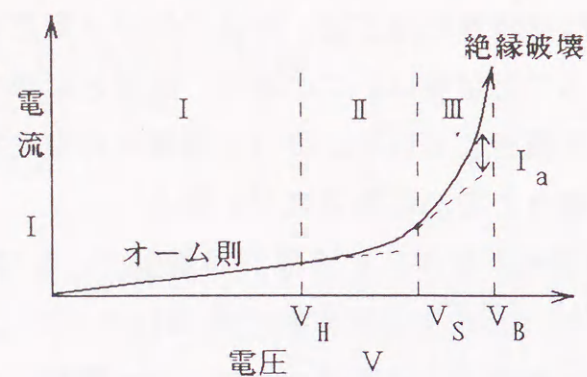


図2.1 誘電体の直流電界下における電流-電圧特性  
Fig.2.1. Typical I-V curve of dielectrics under dc field.

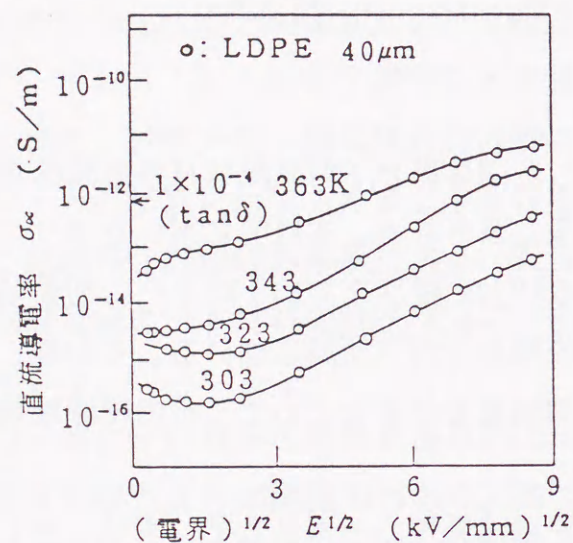


図2.2 ポリエチレンフィルムの直流導電率の電界依存性<sup>(5)</sup>  
(直流ステップ応答; 10分値, プール-フレンケルプロット)  
Fig.2.2. Electric field dependence of dc conductivity of PE.

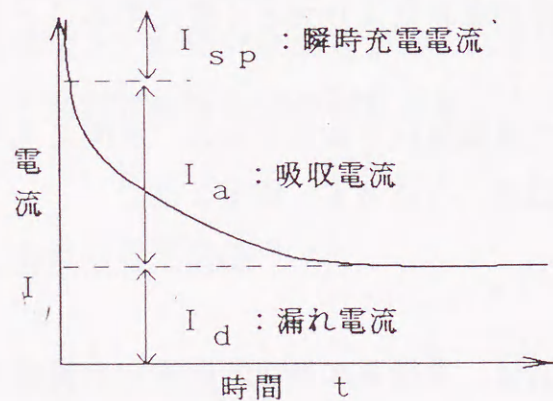


図2.3 誘電体の電流-時間特性  
Fig.2.3. Typical I-t curve of dielectrics.

気分極（配向分極、界面分極など）に基づく電流成分 ( $I_a \propto t^{-n}$ ) で、 $I_a$  は、平衡漏れ電流成分である。

さて、低周波数帯における誘電緩和を評価する方法として、一般的によく用いられている Hamonの方法がある<sup>(6)</sup>。すなわち、充電電流と放電電流の間に可逆性が成立する線形誘電体において、前述の  $I_a$  の指数部  $n$  の値が  $0.3 \leq n \leq 1.2$  の時には近似的に

$$\epsilon''(\omega) \doteq \frac{I(0.63/\omega)}{\omega} \quad (2.4)$$

と表される。ここで  $\epsilon''(\omega)$  は後述する角周波数  $\omega$  [rad/sec] における誘電損率であり、誘電体の交流電界下における導電率に対応するものである。

$I_a$  の温度依存性は指数関数的であるので、 $I_a$  が温度に対してそれほど大きく変化しないとすれば、比較的高温になると電圧印加後すぐに平衡漏れ電流が観測される。通常吸収電流（前述の  $I_a$  を主体とする）が消滅した後に流れている漏れ電流は、ほとんど時間依存性を示さないが、ある特定の場合、たとえば空間電荷の蓄積とかキャリアの掃引効果などが顕著であると、徐々にではあるが電流は減少しつづける。

### 2.2.2 電気伝導に寄与するキャリア

高分子材料の電気伝導に寄与するキャリアとしては、基本的にイオン性のものと電子性のものがある。前者は主に高温高電界側で顕著となることが多いが、単なる不純物としてのイオンの存在は少なく、むしろ本論文で主に取り扱っている無極性高分子では電子性である可能性が高い。これらがどのようにして発生し、また、どのようにして試料中を印加電界のもとで移動していくかを検討することが絶縁材料の主要な研究であるとも言える。この発生および伝導機構については、次の2.2.3に概説する。

なお、高分子中に不純物として存在するイオン性物質供給源には、次のものがある。まず、外的要因として

- (1) 原料モノマー中の不純物（イオン解離性）
- (2) 重合、縮重合過程における混入触媒残査

(3) 加熱成型過程における各種配合剤および吸湿次に、内的要因として

(4) 高分子の分解または解離などである。

### 2. 2. 3 高電界電気伝導機構<sup>(7)</sup>

#### I. 電子性伝導

まず、比較的低電界下における電子性伝導の理論について述べる。高分子内を電子(正孔)が動いているという実験的証拠は幾つか存在する。近年では電荷担体の移動度や空間電荷量に関する情報が、各種(圧力・熱・電圧など)のパルス応用測定などにより実験的に得られつつある。電子(正孔)が高分子中を電界の下で移動する実態はバンドモデルとホッピングモデルに分類される。

#### (1) バンドモデル

バンドモデル適用の限界は自由行程  $L > a$  ( $a$ : 原子間隔) またはバンド幅  $W > h/kT$  ( $h$ : プランク定数) となる。これを移動度で示せば

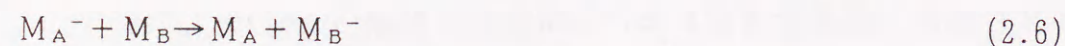
$$\mu = \frac{e}{m^*} \tau = \frac{e L}{m^* v_{th}} > 0.1 \frac{W}{kT} \quad (2.5)$$

ここで、 $m^*$ : 電子有効質量,  $v_{th}$ : 電子熱運動速度,  $\tau$ : 電子の衝突緩和時間となる。従ってほぼ  $\mu = 1 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$  を境界にしてこれ以上ならバンドモデル、これ以下ならホッピングモデルが妥当であるといわれている。<sup>(4)</sup>

ポリエチレンなどの移動度については、いろいろな研究報告があるがその値は各要素(電界、温度、厚さ、不純物、雰囲気、圧力、その他)により大きく依存する。また測定方法によっても異なり、その実体は明らかにされていない。しかし、ポリエチレンのバルク的な移動度は、一般に  $1 \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$  よりはるかに低いとする報告がされており、伝導機構としてバンドモデルは除外される。

#### (2) ホッピングモデル

局在電子の伝導機構はホッピング形式をとる。すなわち個々の分子( $M_A$ )のまわりに局在している電子が何回かの振動の後に



のように隣接分子( $M_B$ )に飛び移る。そのとき、電子は $M_A$ ,  $M_B$ 両分子の電子親和力の差に相当する障壁を飛び越える。いま、電子をトラップ可能な分子内はエネルギー帯を形成し、分子間に障壁のある図2.4(a)のようなエネルギー状態を考えると、電界印加時のエネルギー状態は同図(b)のようになる。この時の障壁 $U$ の飛び越えには、障壁トンネル形と熱的活性化による障壁ジャンプ形との2種類ある。熱的活性化過程に対しては電圧印加されると電界方向と逆方向に対する実効障壁高さが変化して両者の移動確率に差を生じ、電界方向へ流れることになる。従って、移動度 $\mu$ は、後述のイオン伝導の時と形式的に同一となり、

$$\mu = \frac{e a^2 P}{k T} \quad (2.7)$$

$$P = \nu \cdot \exp(-U/kT) \quad (P: \text{遷移確率})$$

ここで、 $\nu$ : 分子振動数,  $U$ : 障壁高,  $a$ : 一回のジャンプによる平均飛距離となる。このようにバンドモデルに比べ、熱的活性化ホッピングの $\mu$ の温度依存性は大きいのが特徴である。

さて、2.2.1で述べたように電界が大きくなると電流はオーム則からはずれ非直線的に増加してくる。これは主にキャリア密度が印加電界の上昇にともない増加することに起因するものと考えられている。この高電界での自由電子密度は一般に誘電体バルク内の電子電流 $I_b$ と電極からの注入電流 $I_c$ との大きさの比で決まる。すなわち、

$$I_c > I_b \quad \text{または} \quad I_c < I_b$$

かによって2通りの空間電荷ができる。 $I_c > I_b$ の時は電極前面に同極のホモ電荷が蓄積して空間電荷層が形成され、いわゆる電荷注入形となり、電流はこれら空間電荷によって制限される(空間電荷制限電流)。一方  $I_c < I_b$ の時は電極前面に異極性のヘテロ電荷層ができ、電極からの電子放出を盛んにしようとする。このような時の平衡電流は、電極や不純物からの電子放出によってきまる。

#### (3) 空間電荷制限電流 (SCLC: Space Charge Limited Current)

高分子中の移動度は一般に小さいので低温領域において自由電子密度が電極からの注入電荷に比べて少ないと高分子内に空間電荷が形成され、電極電荷で制限

された電流が流れる。(トラップ無し)

$$J = \frac{9}{8} \epsilon \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (2.8)$$

ここで  $\epsilon$  : 誘電率 ( $= \epsilon_0 \epsilon_r$ ),  $V$  : 印加電圧,  $d$  : 試料の厚さ

この式を見ると電流は印加電圧の2乗に比例することが理解できる(チャイルド則)。この電流は高分子内のトラップの存在状況によって大きな影響を受ける。SCLCの様子を図2.5に示す。

(4) 電子放出電流

$I_c < I_b$  のときは、平衡電流は金属電極や、不純物あるいはトラップからの電子放出によって決まってくる。電界によって電子放出が助長される過程を整理すると、表2.1および図2.6のようになる。

表2.1 電子放出  
Table 2.1. Electron emissions.

電位障壁のトンネル (量子力学的トンネル放出)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電極から伝導帯へ③</li> <li>・価電子帯から電極へ④</li> <li>・価電子帯から伝導帯へ①(ツェナ効果)</li> <li>・不純物準位から伝導帯へ②</li> </ul>
電界放出 (電界による障壁の飛び越え)	<ul style="list-style-type: none"> <li>・電極から伝導帯へ⑤(ショットキー効果)</li> <li>・不純物電位から伝導帯へ⑥(プール・フレンケル効果)</li> </ul>

a) トンネル電流

$$j = A E^2 \exp(-B/E) \quad (2.9)$$

AもBも電極-誘電体間の仕事関数を含む定数である。(2.9)式よりトンネル電流プロット [ $\ln(j/E^2) : 1/E$ ] は負の勾配を持った直線となり、トンネル電流は温度に依存しないのが特徴である。

b) ショットキー放出電流

ここでは金属電極から誘電体試料中への電子注入を考える。電子に対する金属

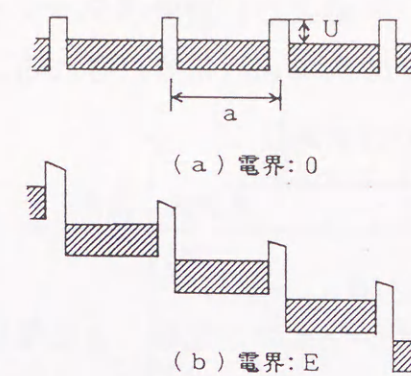


図2.4 ホッピングモデル: (a) 電圧印加せず, (b) 電圧印加時  
Fig.2.4. Hopping model (a):without applied field, (b):with applied field.

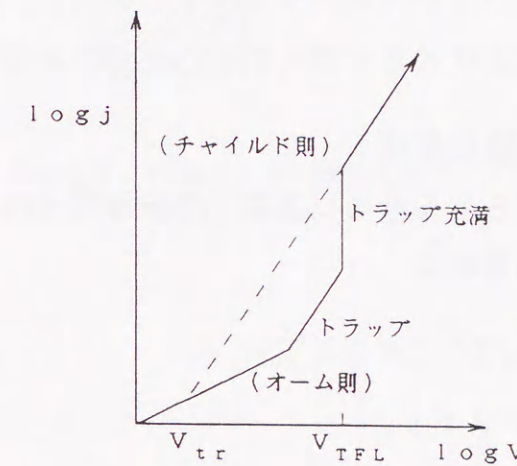


図2.5 空間電荷制限電流 (SCLC)  
Fig.2.5. Space Charge Limited Current.

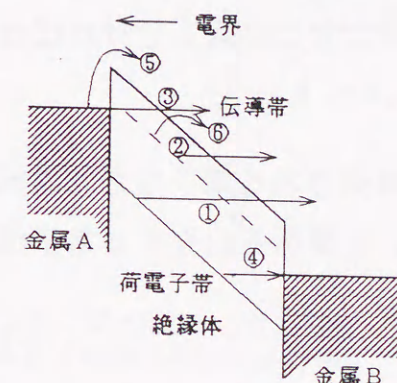


図2.6 電子放出の各過程  
Fig.2.6. Electron emissions.

表面近くの電位障壁は、図2.7のように鏡像ポテンシャル  $\Phi_0(x)$  を形成するため、熱電子電流  $j$  を表す式は次のように修正される。

$$j = A T^2 \exp \frac{\beta_s E^{1/2} - \Phi_D}{k T} \quad (2.10)$$

$$\beta_s = \sqrt{e^3 / 4 \pi \epsilon} \quad (2.11)$$

ここで  $A$  : リチャードソン-ダッシュマン定数,  $Au$  電極の場合  $0.40 \times 10^6$  [ $A/m^2 \cdot \text{deg}^2$ ],  $\Phi_D$  : 金属の仕事関数,  $Au$  電極の場合  $4.32$  [eV],  $e$  : 電子の電荷量,  $T$  : 絶対温度,  $k$  : ボルツマン定数,  $E$  : 印加電界,  $\epsilon$  : 誘電率

これがショットキー効果である。  $\ln j : \sqrt{E}$  の関係が直線で示されるので、このようなプロットの方法をショットキープロットといい、ショットキー放出電流は、電極金属の仕事関数により大きく変化することがわかる。

c) プール・フレンケル放出電流

正電荷をもつドナ準位に捕らえられている電子の伝導帯への熱励起を図2.8のように考えると、試料の導電率は

$$\sigma = \sigma_0 \exp (\beta_{PF} E^{1/2} / 2 k T) \quad (2.12)$$

$$\beta_{PF} = \sqrt{e^3 / \pi \epsilon} = 2 \beta_s \quad (2.13)$$

となる。  $\ln \sigma : \sqrt{E}$  のプロットの直線の勾配は  $\beta_{PF} / 2 k T$  となり、これはショットキー放出のときと見かけ上よく似ているため混同されることが多いが、前者(ショットキー放出電流)は電流が、また、後者(プール・フレンケル放出電流)は導電率が直線関係を示すことに注意しなければならない<sup>8)</sup>。

d) 電子なだれ電流

絶縁破壊近くの電界になると観測される電子なだれ電流は、 $\alpha$  を電子の衝突電離係数、 $d$  を絶縁体の厚さ、 $j_0$  を陰極を出発する電子流とすれば、

$$j = j_0 \exp (\alpha d) \quad (2.14)$$

となる。 $\alpha$  は電界によって大きく変化し、陰極放出電流が不連続的なものであると、それに対応した電流雑音が現れることになる。

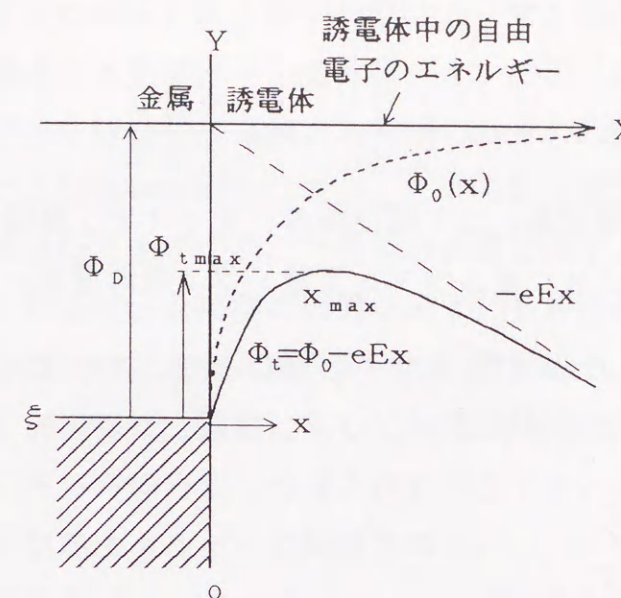


図2.7 ショットキー放出電流  
Fig.2.7. Schottky emission current.

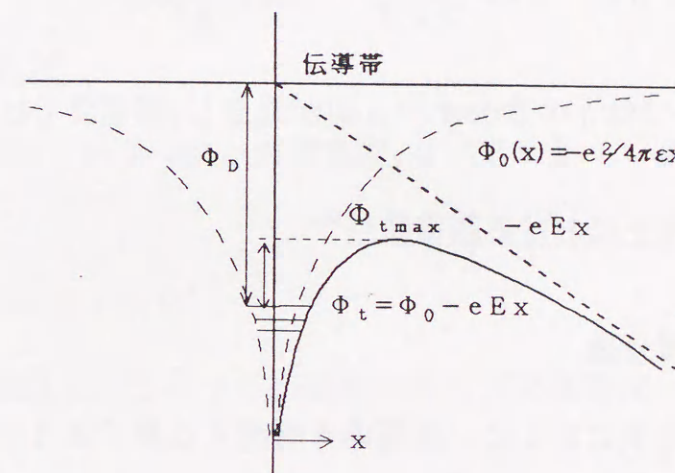


図2.8 プールフレンケル電流  
Fig.2.8. Poole-Frenkel current



II. イオン性伝導<sup>(2)</sup>

イオン性伝導の電流の理論式は反応速度論的取扱いによって次のように記述される。

$$j = 2 e n a \nu \cdot \exp \frac{-U}{k T} \sinh \frac{e E a}{2 k T} \quad (2.15)$$

ここで、 $e$ ：電子の電荷量， $n$ ：電荷密度， $a$ ：イオン跳躍距離， $\nu$ ：イオン振動数， $U$ ：障壁高さ， $k$ ：ボルツマン定数， $T$ ：絶対温度， $E$ ：印加電界

電流は、印加電界の  $\sinh$  に比例することになる。この電流は低電界と高電界ではそれぞれ次のように近似される。

## (1) 低電界

$$e E a \ll k T$$

$$j \simeq e n a \nu \cdot \frac{e E a}{k T} \cdot \exp \frac{-U}{k T} \quad (2.16)$$

## (2) 高電界

$$e E a \gg k T$$

$$j \simeq e n a \nu \cdot \exp \frac{e E a}{2 k T} \cdot \exp \frac{-U}{k T} \quad (2.17)$$

すなわち、低電界では  $j \propto E$  のオーム則が成立し、高電界では  $\ln j \propto E$  となる。

2.3 交流電界下における誘電特性<sup>(4)</sup>

## 2.3.1 誘電分極

誘電体を静電界中におくと、誘電体を構成する原子または分子中の正電荷は電界方向へ、負電荷は電界と反対方向へ変位し、双極子モーメントを誘起する。この状態を原子または分子が分極したといい、電界によって誘起した双極子モーメントを誘起双極子モーメントと呼び、分子構造などにより電界のない状態においても発生している永久双極子モーメントと区別する。

誘電分極には、基本的に電子分極、原子分極、配向分極の3種がある。このうち電子分極は、原子核と核外電子群との電界による相対的変位に基づくものであるため、全ての構成原子に存在する。原子分極は、イオン結合あるいはイオン性を有する共有結合を構成する異種原子、またはイオンの相対的変位に基づいて発生する。電子および原子分極は変位分極とも呼ばれ、その分極は極めて速く、電波領域以下の周波数での誘電損の発生はない。これらの分極は瞬間的に分極が形成されることから瞬时分極とも呼ばれ、共鳴型の分散を示す。これに対して配向分極は双極子分極とも呼ばれ、緩和型の分散を示す。多原子分子内の双極子モーメントのベクトル和が0にならない有極性分子は、電界のもとで分子回転を生じて配向分極を示す。この過程は、運動に際して粘性抵抗を受けるため、平衡状態に達するまでに比較的長い時間を要し分極の遅れが生ずる。これは分子配向に伴う損失となり、窮極的に熱エネルギーに転換される。

これらのほかに、誘電体中に自由に動けるキャリアが含まれる場合、キャリアの移動により正負両電極境界面にヘテロ空間電荷が各々分離して集積する。これを空間電荷分極という。また、誘電体が不均質の場合には、異質誘電体の界面において、分極の速さの違いなどの理由により分極が生ずる。これを界面分極という。これらも緩和型の分散を示すが、その分散周波数は配向分極よりもさらに低く、可聴周波数領域となる。

## 2.3.2 複素誘電率

静電容量  $C_0$  の真空コンデンサに、角周波数  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  は周波数) の交流電圧

$$V = V_0 \exp(j\omega t) \quad (2.18)$$

を印加すると、印加電圧に対して  $90^\circ$  位相の進んだ充電電流

$$I_{co} = j\omega C_0 V \quad (2.19)$$

が流れる。

次に、真空の代わりに誘電体を満たした場合を考える。前述した通り分極には時間遅れが存在するから、この誘電体コンデンサを流れる全電流  $I$  は図2.9の

ように  $I_{c0}$  よりも  $\delta$  だけ位相の遅れを生ずる。従って全電流  $I$  は、充電電流成分

$$I_c = j\omega CV \quad (2.20)$$

と損失電流成分

$$I_1 = GV \quad (2.21)$$

の和

$$I = I_c + I_1 = (j\omega C + G)V \quad (2.22)$$

として表すことができる。換言すれば、誘電体を含むコンデンサは、図2.9のような等価並列回路で置き換えることができる。このような等価並列回路で表したときの  $G$  を等価並列コンダクタンス、 $C$  を等価並列容量と呼ぶ。ここで、

$$C = C_0 (\epsilon' / \epsilon_0) = \epsilon_r' C_0 \quad (2.23)$$

である。 $\epsilon'$  および  $\epsilon_r'$  は各々誘電率および比誘電率であるが、直流の値と区別するために、肩に'をつけた。

次に図2.9より、誘電体に流れる電流はその抵抗成分のため印加電圧より90度進むのではなく、角 $\delta$ だけ遅れる。この $\delta$ の正接、 $\tan \delta$ をとると

$$\tan \delta = \frac{|I_1|}{|I_c|} = G / \omega C \quad (2.24)$$

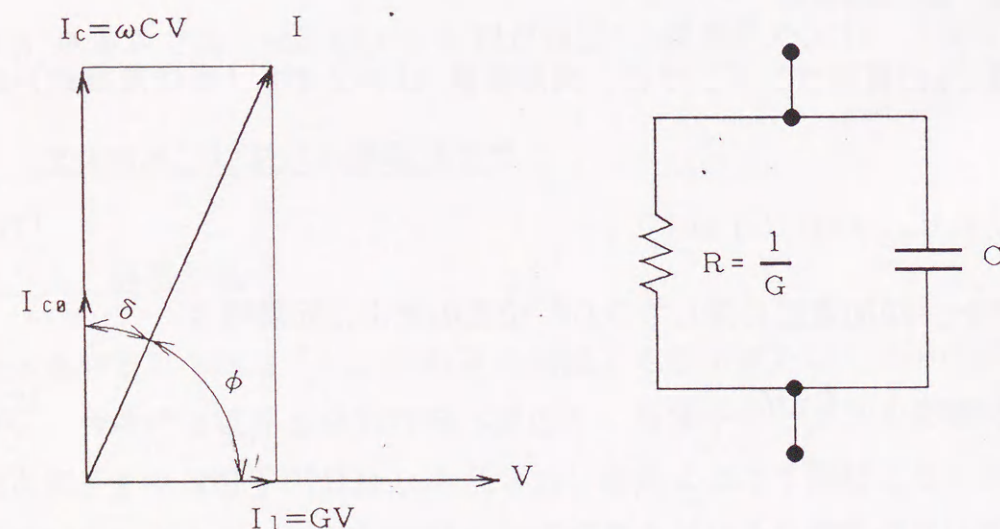


図2.9 誘電体の交流応答とその等価並列回路  
Fig.2.9. AC response of dielectric and it's equivalent parallel circuit.

となる。 $\tan \delta$ は、損失電流成分の充電電流成分に対する割合を示しており、誘電正接という。また、角 $\delta$ を誘電損角という。これらは限られた条件範囲においては誘電体の性質によって定まる定数でもある。(2.23)式、(2.24)式を用いて、(2.22)式を書き直すと

$$I = (j\omega \epsilon_r' C_0 + \omega \epsilon_r' C_0 \tan \delta) V \quad (2.25)$$

となる。ここで

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (2.26)$$

$$\epsilon_r^* = \epsilon^* / \epsilon_0 = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (2.27)$$

$$\tan \delta \equiv \epsilon'' / \epsilon' = \epsilon_r'' / \epsilon_r' \quad (2.28)$$

とおくと

$$\begin{aligned} I &= (j\omega \epsilon_r^* + \omega \epsilon_r'') C_0 V \\ &= j\omega \epsilon_r^* C_0 V \end{aligned} \quad (2.29)$$

となる。 $\epsilon^*$ を複素誘電率、 $\epsilon_r^*$ を複素比誘電率、 $\epsilon''$ を誘電損率、 $\epsilon_r''$ を比誘電率という。(2.29)式は、誘電率を複素量として取り扱うことにより、誘電体を含む回路の交流特性が解析できることを示している。誘電率、誘電損率、 $\tan \delta$ は、いずれも物質に固有の量であるが、周波数や温度により変化する。

また、電極面積  $A$ 、その間隔  $d$  の平行平板コンデンサの場合には、

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.30)$$

であるから、電流密度を  $J$ 、電界の強さを  $E$  とすると

$$J = (j\omega \epsilon^* + \omega \epsilon'') E \quad (2.31)$$

となる。(2.31)式から分かるように、角周波数  $\omega$  と誘電損率  $\epsilon''$  との積は、交流の導電率  $\sigma$  に等しい。すなわち

$$\sigma = \omega \epsilon'' \quad (2.32)$$

である。

## 2.3.3 誘電損

誘電体に正弦波交流電圧を印加した場合、印加電圧と同相な基本波電流成分により、誘電体中に電力が消費され、発熱が生ずる。単位時間あたりの電力損失を  $W$  とすると

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \operatorname{Re}(V I) \\ &= \frac{1}{2} \omega \varepsilon_r'' C_0 V_0^2 \end{aligned} \quad (2.33)$$

となる。誘電体に交流電圧を印加した場合に生ずるこのような電力損失を誘電損という。誘電体为非線形交流応答を示す場合も、その電流の基本波同相成分のみが電力損失となるため、 $\tan \delta$  の大きさはこの電流の基本波同相成分の実効値に対応することとなる。

電極面積  $A$ 、その間隔  $d$  の平行平板コンデンサの場合には、(2.30)式を(2.33)式へ代入して

$$\begin{aligned} W &= \frac{1}{2} \omega \varepsilon_r'' \varepsilon_0 (A d) E^2 \\ &= \frac{1}{2} \omega \varepsilon'' (A d) E^2 \end{aligned} \quad (2.34)$$

が得られる。(2.34)式から、誘電損率  $\varepsilon''$  は、単位の大きさの交流電界のもとで、1サイクル中に誘電体の単位体積中に消費される電力損失の大きさを表す量として理解することができる。また、(2.28)式からわかるように、 $\tan \delta$  は誘電体中に1サイクルあたりに蓄えられるエネルギーと消費されるエネルギーとの比として考えることもできる。

2.4 低電界誘電特性に関するこれまでの研究の概説<sup>(9)(10)</sup>

ポリエチレンやポリプロピレン等の広く利用されている高分子材料の低電界誘電特性の研究は、分子構造との関連から、不純物の影響、酸化により生成された

双極子の影響など、極めて実用的な見地から行われてきた。ここでは、代表的な無極性高分子であるポリエチレンとポリプロピレンに関する研究について簡単に記述する。

ポリエチレンの比誘電率は温度と周波数にはほとんど依存せず、試料の密度に依存し、次式で与えられる。

$$\varepsilon_r = 2.276 + 2.01 (\rho - 0.920) \quad (2.35)$$

ここで、 $\rho$  は試料密度である。したがって、静電容量が試料温度の上昇と共に見かけ上、低下するのは、試料の膨張に伴う密度の減少による。

また、圧力効果の研究により誘電率が Clausius-Mossotti の式に従うことが確かめられている。誘電損に関しては、その温度特性から -130 から 100°C の間に2つあるいは3つのピークを有しており、高温側からそれぞれ  $\alpha$  分散 (結晶分散)、 $\beta$  分散 (無定形領域の主鎖のミクロブラウン運動、-30°C 付近のガラス転移点)、 $\gamma$  分散 (無定形または、結晶と無定形部の境界における主鎖の局所的ねじれ運動) と呼ばれ、これらは粘弾性挙動における動的損失率の温度特性と合致している。

ポリプロピレンについても、その分子構造から双極子モーメントは実質的にゼロであると考えられるが、-50°C から 120°C の温度特性において、2つの誘電緩和のピークが報告されている。これらの誘電緩和および誘電損の原因としては、残留触媒や酸化防止剤等の不純物、極性の末端グループやメチル基側鎖グループ、酸化により生ずる双極子が検討されており、特に不純物の影響については、アセトン処理による不純物抽出前後の比較により、その影響が含まれている不純物の種類に依存することが確認されている。また、粘弾性挙動における動的損失率との比較の研究は、両者が極めてよい一致を示すことを報告しており、さらに、各緩和ピークの活性化エネルギーの検討をふまえて、ポリプロピレンに関して以下の結論が報告されている<sup>(11)</sup>。

1. 主緩和は2つのピークの組合せであり、各々、アタクチック構造を多く含む非晶質部とアイソタクチック構造を多く含む非晶質部、すなわち準結晶部に起因している。

2. 結晶部に関連づけられている結晶緩和は、結晶部と非結晶部との境界に含まれている酸化防止剤のような不純物に起因する。

3. 酸化防止剤はより高い温度で誘電損の増加を引き起こし、他の不純物もまた導電損に寄与し得る。

2.4.1 誘電余効現象<sup>(12)</sup>

コンデンサを充電または放電するとき、電圧変化よりも遅れて吸収電流や残留電流が流れる現象を誘電余効現象という。誘電余効現象を示さない誘電体（すなわち  $I_a = I_d = 0$ ）を理想誘電体といい、これで満たされたコンデンサを理想コンデンサという。誘電余効現象は、弾性体にみられる弾性機械的余効現象に対応している。誘電余効現象は誘電損失現象とともに誘電緩和現象と総称され、機械的な緩和現象と同様に緩和現象の一般論的な取扱によって考察することができる。

パルス電圧  $V$  を印加時にコンデンサを流れる電荷  $Q$  と時間  $t$  との関係を図示すれば図2.10のようになり、誘電余効を示す誘電体で満たされたコンデンサの容量は一定ではなくて時間的に変化する。すなわち充電の瞬間には  $C_\infty = Q_c / V$  の値をもち、のち徐々に増加して一定値  $C = (Q_c + Q_a) / V$  に飽和する。瞬時充（放）電電流  $I_{c\infty}$  ( $I_{c\infty}'$ ) は  $C_\infty$  なる容量に対する充電電流にほかならない。すなわち印加電圧を  $V(t)$  とすれば、

$$I_{c\infty} = C_\infty \frac{dV}{dt} \quad (2.36)$$

と表せる。放電電流に対しては  $dV/dt$  の符号が充電の場合とは逆になるから、

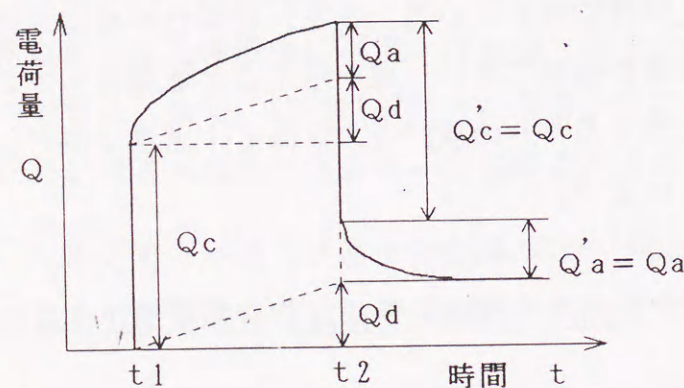


図2.10 誘電体のパルス電圧応答  
Fig.2.10. Pulse voltage response of dielectrics.

瞬時的放電電流  $I_{c\infty}'$  も(2.36)と全く同じに与えられる。吸収電流  $I_a$  は次の形に表すことができる。

$$I_a = C_a V \phi(t) \quad (2.37)$$

$\phi(t)$  は電圧やコンデンサの大きさ・形にもよらず、ただ誘電体の物理的性質だけで決まる時間の関数で、余効関数または減衰関数と呼ばれる。

2.4.2 誘電緩和現象の機構<sup>(12)</sup>

固体の誘電緩和現象の原因となる機構は種々の場合があるが、これを大別すれば(1)不均質構造におけるイオンの移動によるもの。(2)極性分子または極性基の回転によるもの。(3)その他、に大別できる。

一般に低電気伝導率、低温、低湿度、高周波における緩和現象は物質固有の双極子に基づく場合が多く、反対の場合はイオンによることが多い。

2.5 高電界誘電特性に関するこれまでの研究の概説

材料自身の高電界誘電特性に関する研究はほとんど行われていないため、その報告は非常に少ない。特に本論文で主に研究の対象とした、薄いフィルム状試料の交流高電界誘電特性に関する研究は行われていない。以下に、本研究とも密接な関連を有する高電界誘電特性に関するこれまでの研究について概説する。

2.5.1 高分子厚膜試料の高電界誘電特性に関する研究<sup>(13)</sup>

R.Von. Olshausenらは、BASF製の市販の低密度ポリエチレンを用いて本論文に較べて膜厚な試料を作製し、高電界下における交流損失と直流電気伝導を実験的に研究し、それらの機構解明を試みた。彼らは、直流導電率の電界依存性、 $\tan \delta$  の電界依存性および電圧印加後の経時変化、熱刺激電流の測定等の実験結果、およびそれらの理論的考察から、以下のような結論を得ている。

1. 直流導電率と高温(323K~363K)における  $\tan \delta$  は電界と共に著しい増加を示し、プール・フレンケルモデルが限られた電界範囲において十分に満足される。
2. 電荷担体の起源は、交流では試料バルク中のドナー準位が主体であり、直流では陰極が主体となる。しかしながら、電界依存性と電流制限機構は、交流、

直流ともバルク的である。

3. 直流高電界は陰極からの電子注入を引き起こし、これらが種々のエネルギー準位のトラップに捕獲され空間電荷を形成する。そのため、温度を上昇するとそれらが浅いトラップから順次離脱可能となり、熱刺激電流が流れる。一方、交流高電界においても、電子の電極からの注入および引き出しが生じているが、交流と直流でトラップ過程が異なるため、熱刺激電流は観察されない。

#### 2.5.2 交流電界下における伝導機構に関する研究<sup>(14)(15)(16)</sup>

A.K. Jonscherらは、一酸化珪素(SiO)を試料とし、高電界下における直流電気伝導と交流電気伝導を研究した。彼らは、これらの電界依存性がプール・フレンケルプロットで良好な直線性を示すが、その傾きがプール・フレンケルモデルの理論値よりも小さく、かつその温度依存性がほとんどないことに注目し、これらの熱活性化過程が周囲温度に依らないことを見出し、実効温度という概念を提案した。さらに、交流高電界下におけるより詳細な検討、光電流の測定などをふまえて、プール・フレンケルモデルをトラップ準位の多い物質に対して修正し、これを交流電界のもとでのホッピング伝導に適応した修正プール・フレンケルモデルを提案している。

またこれとは別に、家田らは印加電界の両方向への障壁高さの変化を考慮したプールフレンケルモデルを提案している。これはオーム則領域から高電界の非線形伝導領域に至るまで、実験結果をよく模擬すると報告している<sup>(17)</sup>。

#### 修正プール・フレンケルモデル

修正プール・フレンケルモデルは、プール・フレンケルモデルをトラップ準位の多い物質に対して修正し、これを交流電界のもとでのホッピング伝導に適用したものである。ドナーあるいはドナー近傍のトラップに捕獲されている電荷担体は、電界の極性反転により、ジャッキング・アップ的に励起される。このドナー近傍のトラップ準位とクーロンポテンシャルの様子を図2.11に示す。このジャッキングアップ効果により伝導帯近くまで励起された電荷単体は、ホッピング伝導により電流に寄与し、導電損失の増加を導く。このモデルの特徴は、電荷担

体の実効温度が上昇するため、 $\ln \sigma$  対  $\sqrt{E}$  のプロットの傾きが見かけ上周囲温度にほとんど依存しなくなることであり、ポリエチレンやポリプロピレンの  $\tan \delta$  の交流電界印加による増加分はこのモデルにより説明される。

#### 2.5.3 高電界誘電特性の数値計算手法に関する研究<sup>(18)(19)(20)(21)</sup>

Sternらは空間電荷分極による誘電分散をコンピューターを用いて数値解析している。岩本らは誘電体中の電荷現象に対するホッピング数値計算法の開発とその応用を報告しており、また、福間は高分子フィルムの高電界領域における絶縁破壊の解析などを行っている。近年では、兼子らにより高分子の電気伝導の数値解析が精力的に行われている。

ここでは、電子性伝導におけるホッピングモデルの数値計算法を交流電界印加時の損失発生機構の解明に応用する手法について簡単に記述する。

誘電体の電子性伝導ではドリフト電流と拡散電流を考慮して、ポアソンの式で空間電荷電界を定めて解析するのが一般的であり、イオン伝導ではホッピングモデルに基づいた数値計算法を用いるのが一般的である。この両者を合わせて、ホッピングモデルを電子性伝導に適用している。

図2.12に示すようなモデルを考える。試料は  $m$  個に等分割されており、それぞれの井戸には  $N_j$  個の電荷が捕捉されている。電流は電極からのショットキー注入と、 $j$  番目の井戸から隣の井戸への電界や拡散による電荷の移動により流れる。後者の局部電流はホッピング距離  $l \rightarrow 0$  の極限において

$$J = \mu E \rho - D \frac{d\rho}{dx} \quad (2.38)$$

の形となり、ドリフト電流と拡散電流として記述される。

この様な数値計算において注意を要するのは注入電流の仮定である。なぜならば、(2.10)式のショットキー注入電流は電界  $E = 0$  でも流れることになるからである。本論文のように交流電界下における数値解析をする場合は、便宜上、電界  $0$  でショットキー電流も  $0$  となるようオフセット分を考慮するか<sup>(21)</sup>、参考文献(17)に示す手法をショットキー電流に拡張するなどの必要が生ずる。

後者の考えに基づいて得られた、 $\tan \delta$  の数値解析結果の一例(第4章にて検討する)を図2.13に示す<sup>(22)</sup>。ここで  $\tan \delta$  は

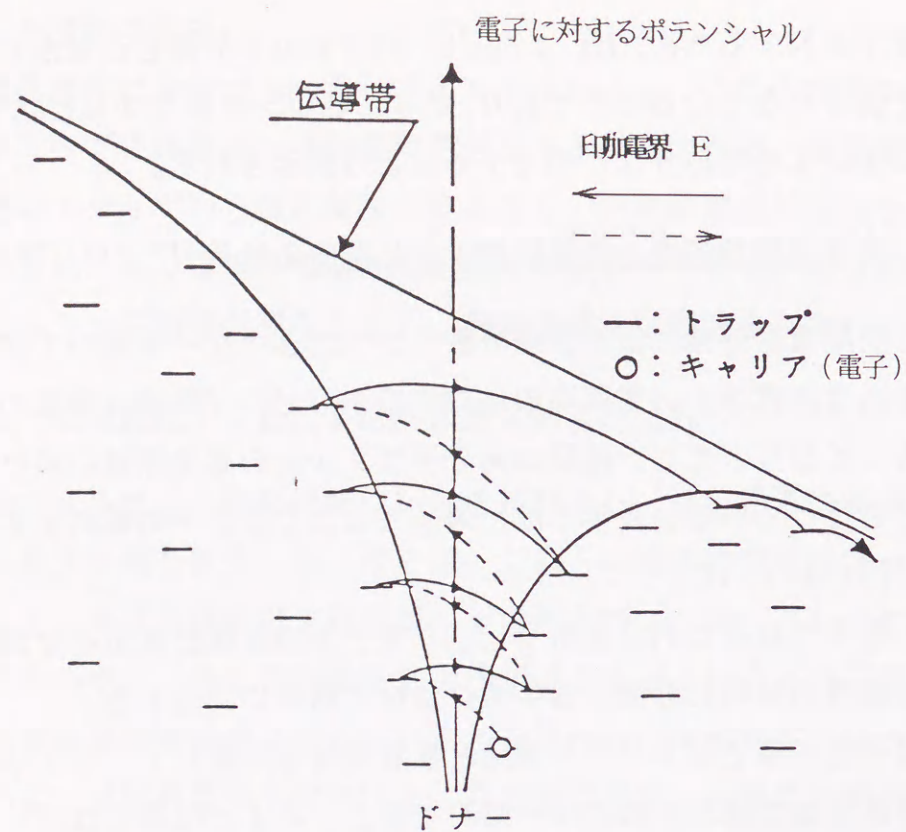


図2.11 ジャッキング・アップ効果  
Fig.2.11. Jacking-up effect of ac field.

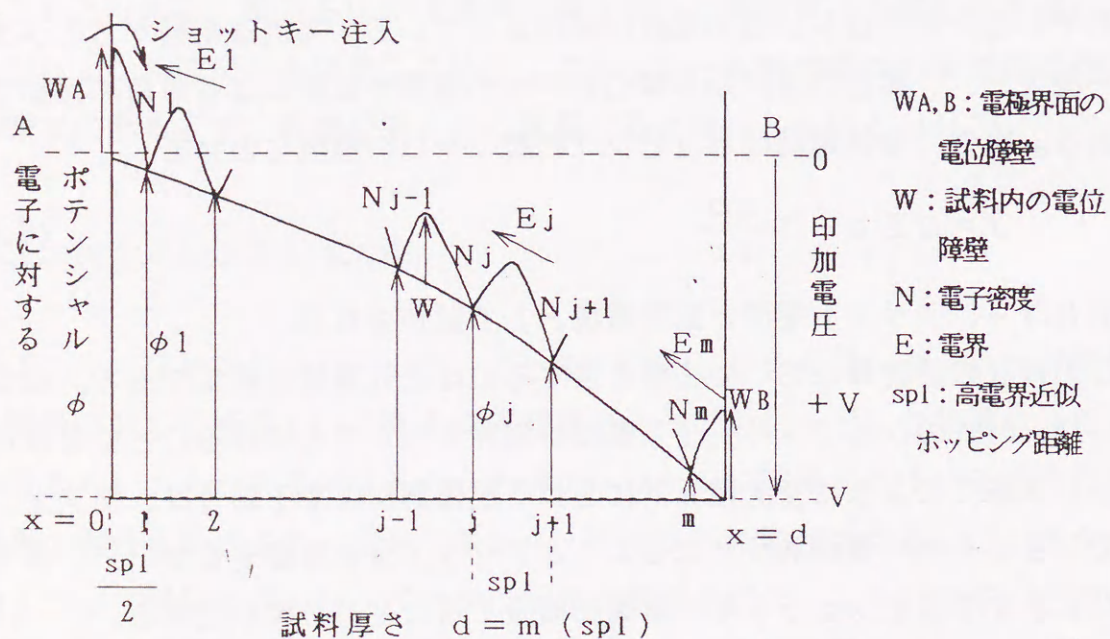


図2.12 誘電体のホッピング数値計算モデル  
Fig.2.12. Hopping numerical analysis of dielectrics.

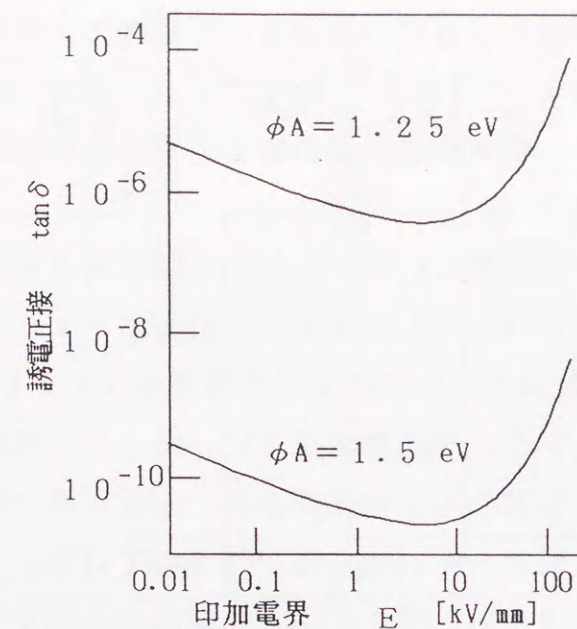


図2.13 tan deltaの数値解析結果の一例  
Fig.2.13. Example of a result of numerical analysis of tan delta.

$$\tan \delta = \frac{\text{印加電界の一周期における損失エネルギー}}{\text{印加電界の一周期における充電エネルギー}} \quad (2.39)$$

として定義している。(2.39)式で定められる $\delta$ の値は、試料が線形である場合には印加電圧と電流の間の位相の関係を与えるものであるが、高電界下での電荷担体の挙動に関係した非線形な損失を扱う場合には、印加電圧と基本波同相な電流成分の大きさに対応した、試料の実効的な損失の割合を意味することになる。

## 2.6 本研究で対象とした各種高分子材料の概説

### 2.6.1 ポリエチレン<sup>(9)(23)</sup>

#### I. ポリエチレンの概説

ポリエチレンは、TV用コード、同軸ケーブルなどのような高周波絶縁に用いられるほか、また電力ケーブルなどの主電気絶縁層として使用されるなど、世界で最も普及した合成高分子物質として日常生活にも汎用されている。

ポリエチレンは、エチレン ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) を高圧力下で反応させたり、触媒を用いて反応させるなどして合成される、透明で粘り強い固体である。これは、

直鎖上の高分子で対称の構造をもっているから、比誘電率、誘電損とも小さく、 $\epsilon_r \doteq 2.2 \sim 2.3$ 、 $\tan \delta \doteq 2 \times 10^{-4}$  ( $10^6 \text{Hz}$ ) 程度である。耐酸、耐アルカリ性が大きく、吸湿、透湿が少なく、化学的にもきわめて安定な絶縁物である。

II. ポリエチレンの構造

多くのプラスチックの中で密度が0.91から0.97の間にあるものはポリエチレン以外ではまれである。密度0.91から0.94までを低密度ポリエチレン (LDPE: Low Density Polyethylene)、0.94から0.97までを高密度ポリエチレン (HDPE: High Density Polyethylene) という。高压重合法では、主として低密度ポリエチレン、しかも主として密度0.92~0.93のものが生産され、中低圧重合法では高密度ポリエチレン、しかも主として0.95~0.96のものが作られている。ポリエチレンは結晶性高分子であるので融点を持ち、密度の違いは結晶の出来やすさや、その大きさに依存している。

ポリエチレンの分子は、一平面中に  $\text{CH}_2$  鎖が伸びてジグザグの形になっており、図2.14(a)のような単位格子の結晶を作っていることがX線解析により見出された。その後、多くの研究が行われ単位格子についてもいろいろの形、寸法が提出された。同図(b)は、c軸を垂直に切った面からc軸方向をのぞいたところである<sup>(9)</sup>。ここで、表2.2に各種高分子の結晶と非結晶の密度を示す。

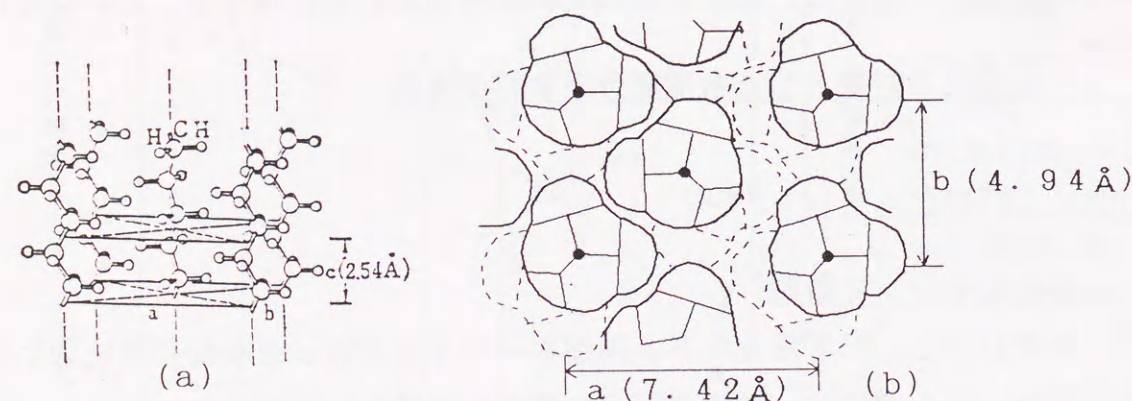


図2.14 ポリエチレンの結晶: (a) 単位格子, (b) c軸断面図  
Fig.2.14. Unit cell of PE crystal and its c axis view.

表2.2 ポリマーの結晶・非結晶の密度と  
プラスチックとしての密度 ( $\text{g/cm}^3$ )

Table 2.2. Density of polymers.

ポリマー	結晶	非晶	プラスチック
ポリエチレン	1.014	0.85	(HDPE)0.94~0.97 (LDPE)0.91~0.94
ポリプロピレン	0.936	0.850	0.89~0.91
ポリブテン	0.95	0.87	0.91~0.915
ポリスチレン	1.111	1.04~1.065	1.04~1.10
ポリ塩化ビニル	1.44	<1.39	1.16~1.45
ポリエチレンテレフタレート	1.455	<1.335	1.38~1.41

高密度ポリエチレンと低密度ポリエチレンの構造上の違いは、前者を直鎖ポリエチレン、後者を分岐ポリエチレンと呼称していることによってもわかるように、低密度ポリエチレンには分岐 (Branch) が多数存在していることである。単にエチレンの重合体である限りにおいては、 $\text{CH}_2-\text{CH}_2$  の繰り返しであって簡単な構造のように思われるが、分岐の存在によって複雑化され、今なお、その構造について全貌を把握し得ないのが現状である。逆にいえば、これは、分岐の存在状態を任意に変えることによって物性の異なった多種類の銘柄を用意することができる可能性を意味するものである。

分岐は短鎖分岐と長鎖分岐とに分けられ、短鎖分岐は主として結晶構造に、長鎖分岐は溶融物性に影響を及ぼす。しかしながら分岐を短鎖分岐と長鎖分岐に区別して考えているものの炭素鎖数のどこまでを短鎖分岐とし、それ以上を長鎖分岐とするかは定義されていない。図2.15に示すように長鎖分岐をもったポリエチレン(b)は同一分子量の直鎖ポリエチレン(a)に比べて compact (セグメント密度が大きい) であって、その占める体積は小さい。

ポリエチレンの結晶の形は単結晶では菱形ピラミッドのようになり、この菱形の板状晶がテラス状に積み重なった構造をとる。図2.16に示すラメラはポリエチレンの分子鎖が成長してエネルギー的に安定な折り畳み構造を持ったものであり、この構造はポリエチレンの球晶の様子と非常に異なっているように思われるが、多くの研究者の努力でこれらは同一の原理、同一のマイクロ構造を持つこと

がわかってきた。

菱形ピラミッドでも球晶でも、ラメラの結晶成長面上でポリエチレンの分子鎖が約 100 Å 伸びると、またループを作って折りたたまれる。低分子量のパラフィンの単結晶では、分子鎖は伸びきって結晶を作るのに対し、ポリエチレンのような高分子では、エネルギー的に安定な折りたたみ構造 (folded chain structure) を持った結晶を作る。なお球晶とはラメラが重なり合い、半径方向を軸として球状に発達した結晶組織である。結晶化時の温度が高いほど大きく発達し、低ければ微細化する。球状を形成するラメラの間には無定形構造の部分が存在する。

III. ポリエチレンの諸物性

ポリエチレンの諸物性を表 2. 3 に示す。なお、本研究に使用したポリエチレン試料はインフレーション法で製作した三菱油化製の低密度および高密度ポリエチレンフィルムであり、厚さは主に 40 μm である。

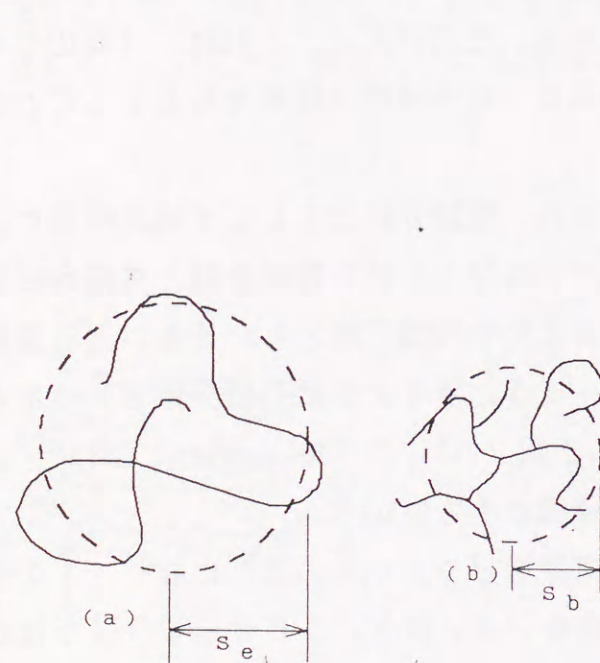


図 2. 15 直鎖PEと長鎖分岐PE  
Fig.2.15. Straight chain and long branched PE.

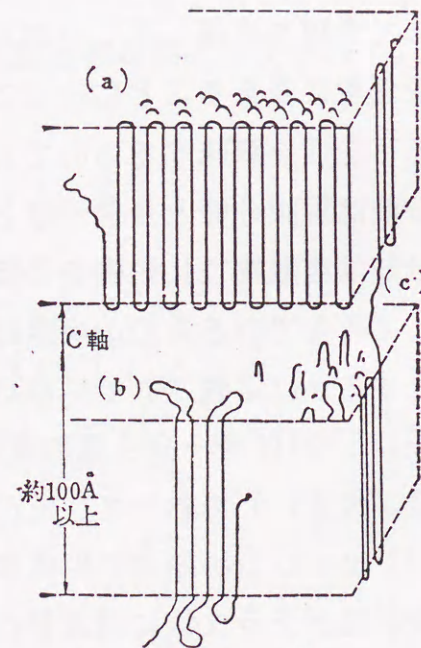


図 2. 16 PEのラメラ  
Fig.2.16. Lamellae of PE.

表 2. 3 ポリエチレンの諸物性  
Table 2.3. Properties of polyethylene.

物 性	LDPE	HDPE
比 重 (g/cm <sup>3</sup> )	0.91~0.94	0.94~0.97
ガラス転移点 (°C)	-30~-50	-30~-50
結晶融解 (°C)	105~110	132~135
体積固有抵抗 (Ω·cm)	10 <sup>16</sup> 以上	10 <sup>16</sup> 以上
耐電圧 (kV/mm)	450~1000	450~500
比誘電率*	2.25~2.35	2.30~2.35
誘電正接* (×10 <sup>-4</sup> )	5以下	5以下

\*:比誘電率と誘電正接はともに、60~10<sup>6</sup>Hzの範囲における値。

2. 6. 2 ポリプロピレン<sup>(10)</sup>

I. ポリプロピレンの概説

ポリプロピレンは、プロピレン (CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>3</sub>) の重合体であり、その分子構造式は、図 2. 17 のように表わされる。

ポリプロピレンは代表的な立体規則性高分子であり、その性質は、分子量、分子量分布と同時に、立体規則性の影響を受ける。一般にビニル系高分子-(CH<sub>2</sub>-CH·R)<sub>n</sub>は、置換基 R の配置に応じて、アイソタクチック(it)、シンジオタクチック(st)、アタクチック(at)という 3 種の立体化学構造を持つ。図 2. 18 に it および st ポリプロピレンの Fischer 投影図を示す。これら 2 種は、配置に規則性があり結晶化しやすいが、at ポリプロピレンは無秩序な立体配置を取るため結晶化しがたい。ポリプロピレンは通常、アイソタクチックの立体化学構造を取り、高度に結晶化した硬い高分子である。

II. ポリプロピレンの構造<sup>(10)(24)</sup>

X線解析によれば、st ポリプロピレンは、図 2. 19 に示すように、繊維周期が 7. 3 Å で 4 モノマー単位の分子がゆるやかな 8 字形のらせん構造を作っている。また、it ポリプロピレンは、同図 (b) に示すように、3 モノマー単位で 1 巻きするらせん構造を作っており、繊維周期は 6. 5 Å である。図 2. 20 は、it ポリプロピレンの 3 : 1 らせん構造の立体的模式図である。it ポリプロピレンのらせん構造には右巻きと左巻きがあり、さらにそれぞれについて側鎖が上向きの



場合と下向きの場合の、合計4通りがある。一本の鎖について、C-Cの原子間距離は、1.54 Å、主鎖の結合角は114度、側鎖の結合角は110度である。

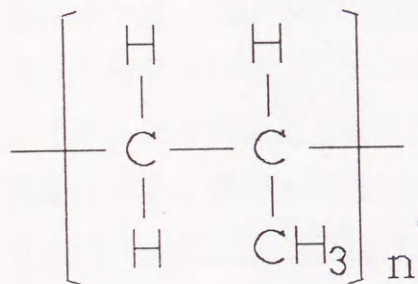


図2.17 PPの分子構造式  
Fig.2.17. Structure of PP.

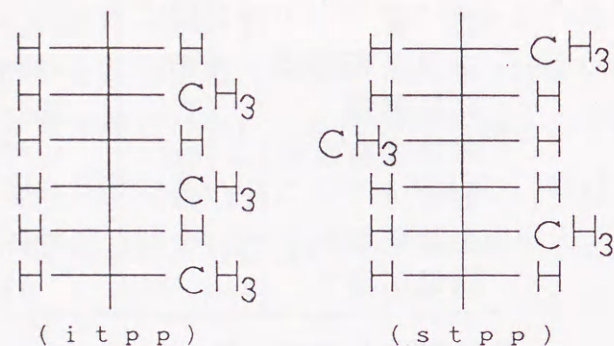


図2.18 PPのFischer投影図  
Fig.2.18. Fischer's projection of PP.

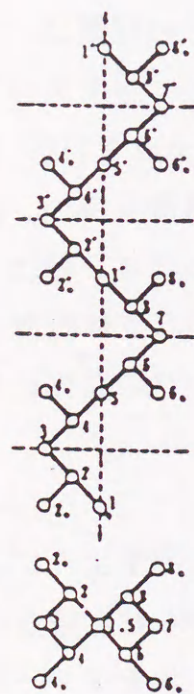


図2.19 stPPの螺旋構造  
Fig.2.19. Helical structure of stPP.

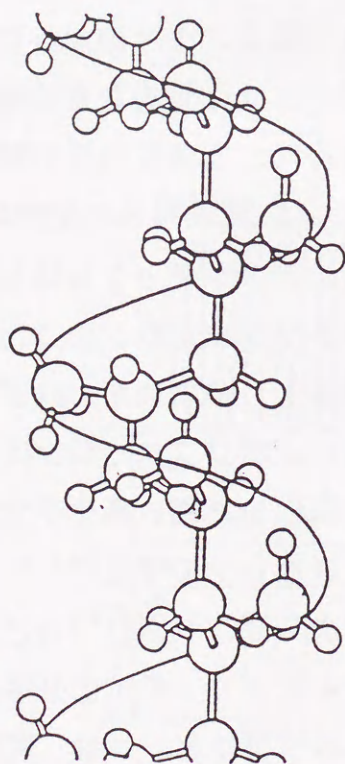


図2.20 itPPの螺旋構造  
Fig.2.20. Helical structure of itPP.

III. ポリプロピレンの諸物性

表2.4にポリプロピレンの諸物性を示す。なお、本研究に使用したポリプロピレンは東レ製の二軸延伸ポリプロピレンであり、その厚さは主に18,30 μmである。この延伸ポリプロピレンフィルムの特徴については次のIVで示す。

表2.4 ポリプロピレンの諸物性  
Table 2.4. Properties of polypropylene.

比重 (g/cm <sup>3</sup> )	0.90~0.91
ガラス転移点 (°C)	≒ -10~27
結晶融解温度 (°C)	≒ 170
体積固有抵抗 (Ω·cm)	10 <sup>16</sup> 以上
耐電圧 (kV/mm)	500~660
比誘電率	2.2~2.6 (60~10 <sup>6</sup> Hz)
誘電正接 (x10 <sup>-4</sup> )	5以下 (60~10 <sup>6</sup> Hz)

IV. 二軸延伸ポリプロピレンフィルム

二軸延伸ポリプロピレンフィルムとは、ポリプロピレンフィルムを融点以下で縦・横の二方向に延伸して面配向を起こさせたものである。延伸は、120°C~150°Cにおいて5~8倍程度実行される。二軸延伸フィルムは未延伸フィルムに比べて優れた特徴を有し、特にポリプロピレンは結晶性ポリマーであるため改質効果は大きく、厚さの均一性、透明性、光沢、引張強度、衝撃強度、低温強度、気体の透過性などの性質が著しく改良される。主な特徴を表2.5に示す。

表2.5 二軸延伸PPと未延伸PPの比較  
Table 2.5. Comparison of BOPP and normal PP.

物性	未延伸	延伸
絶縁破壊電圧 (kV/mm)	30~100	130~200
体積抵抗率 (Ω·cm)	10 <sup>16</sup> 以上	10 <sup>16</sup> 以上
引張強度 (kg/mm <sup>2</sup> )	2~4	13~25
衝撃強度 (kg·cm/mil)	2	15
使用温度範囲 (°C)	0~120	-50~120

2.6.3 エポキシ樹脂<sup>(25)</sup>

## I. エポキシ樹脂の分子構造

エポキシ樹脂は、1分子中にある2個またはそれ以上のエポキシ基  $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$  によって発揮される。

本研究にて用いているエポキシ樹脂は旭電工業製のアデカレジンで、分子鎖の両端にエポキシ基をもつジエポキシドである。その分子構造式は、図2.21 のようになる。

## II. エポキシ樹脂の硬化反応とその機構

エポキシ樹脂の有効な性質の一つは、常温で液状または熱可塑性の状態の物を、容易に粘り強くて固い熱硬化性の固体に変化できる点であり、この現象をエポキシ樹脂の硬化という。この硬化反応を行うには、いわゆる硬化剤を添加する必要がある。この硬化剤としては、エポキシ樹脂と化学的に反応しやすい化合物が用いられる。多くの場合に、硬化剤は硬化反応を促進させる触媒としての作用を果たすばかりでなく、直接反応に関与してエポキシ樹脂分子の主鎖連鎖中に組み込まれてしまう。硬化反応は、その反応が開始すれば発熱が起こるのが常であるが、その反応を開始させるには加熱を必要とする場合が多い。しかし化学反応性がとくに大きい特殊な硬化剤を使用すれば、室温で硬化反応を起こさせることも可能である。一般に加熱をすれば、その加熱温度に比例して硬化反応を完結させるに必要な時間を短縮させることができる。しかし、温度の高い条件で硬化させた樹脂は、その強度などが低下する傾向が大きいので、硬化温度をあまり高くするの

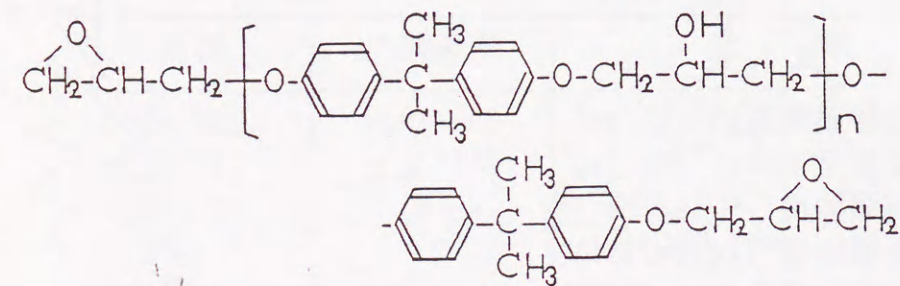


図2.21 エポキシ樹脂の分子構造式  
Fig.2.21. A structure of epoxy resin.

は望ましいことではない。純度の高いエポキシ樹脂は、約200°C以下では化学的に極めて安定な化合物で、そのままの状態を長時間保持している二次元の線状の広がりをもつ分子で構成されていて、熱可塑性をしめす。これが硬化反応によって、その分子構造が三次元の網状の広がりを持つものに変化し、硬化物は熱硬化性のものとなるのである。

現在までの数多くの研究結果からエポキシ樹脂の硬化反応の形式は、次の三種類に大別することができる。

- ① エポキシ基同志の結合反応。
  - ② エポキシ基の脂肪族系または芳香族系の水酸基(OH)を有する化合物による結合反応
  - ③ エポキシ基の硬化剤分子による架橋結合反応
- なお、ここで用いているエポキシ樹脂の硬化反応は、③に相当する。

## 2.7 高電界誘電特性の計測方法

## 2.7.1 測定用電極形状

## I. 測定用電極形状の変遷

これまでに、本研究に際して、無極性高分子の高電界誘電特性を明らかにすることを目的とした正確な測定手法を確立するために、電極形状の改良が行われてきた。まず初めは、図2.22に示すような平行平板はさみこみ金属電極系にて測定が行われたが、印加電圧が600V程度から気中部分放電が発生し、高電界下での測定が不可能であった。また、試料と電極との間に空気層が存在し、これが誘電率やtanδの見かけ上の低下をもたらす事などが問題となった。

そこで、試料全体をエポキシ樹脂でモールドする事により、気中部分放電を排除した状態で、高電界までの誘電特性の測定が可能となった。このときの電極形状を従来電極系とよび、図2.23に示す。

電極は、主電極(直径26mmφ)、ガード電極及び高電圧側電極として金を真空蒸着したものを採用している。モールド用エポキシ樹脂の硬化条件などは、次の通りである。

本研究で使用したエポキシ樹脂は、旭電工業製のアデカレジンで、主剤 EP-

4100と硬化剤EH-531を恒温槽内で暖め(60℃)、それを100重量部対60重量部の割合で混合し、室温~60℃で硬化させたものである。前述したように硬化反応を完結させるに必要な時間は加熱温度に比例して短くなり、室温で約6日間、60℃で約2日間である。但し、膨潤の影響を少なくするために、なるべく低い温度で硬化させた方がよい。なお、モールド時におけるフィルム内部への溶剤や不純物の浸透について検討するため、モールド前とモールド後エポキシ樹脂を除去した試料の $\tan\delta$ を室温にて比較したが、両者に有意差は認められなかった。

その後、高温領域で $\tan\delta$ の温度依存性の測定を行ったところ60℃付近に著しく大きいピークが生じ、再びエポキシ樹脂モールドの影響が指摘された。そこで、まず従来電極で問題となったエポキシ樹脂モールドの影響が調べられ、それが主

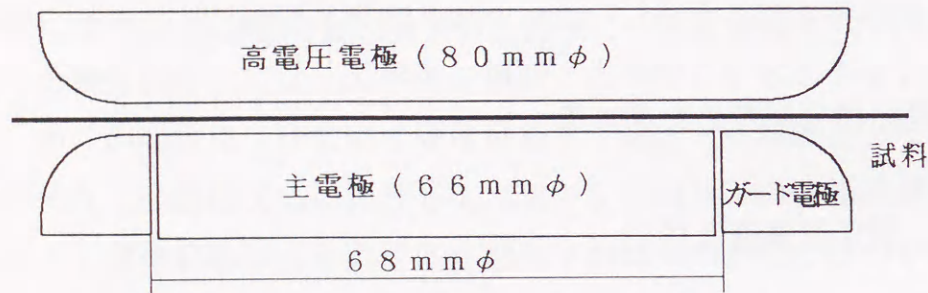


図2.22 平行平板はさみこみ金属電極系  
Fig.2.22. Parallel plane electrode.

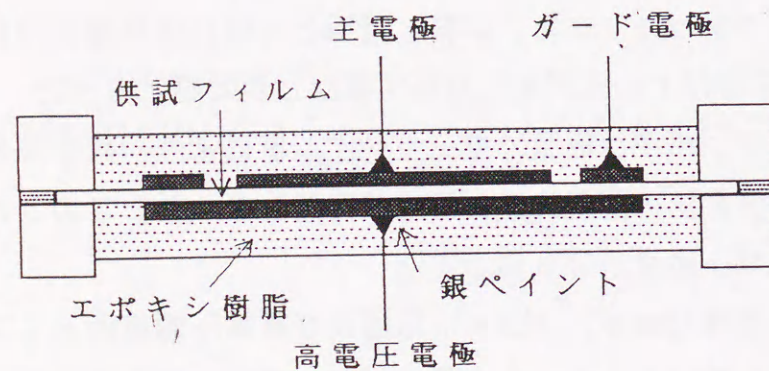


図2.23 従来型モールド電極系  
Fig.2.23. Usual electrode structure.

電極端部付近での電気力線の乱れによるものであることが突き止められた。このエポキシ樹脂モールドの影響を除く方法としては、次のようなものが考えられる。

- ① ガード電極と主電極の間の距離を試料厚の10分の1以下にする方法。
- ②  $\tan\delta$ 値の小さな材料でモールドする方法。
- ③ 主電極端部での電気力線の乱れを緩和する方法。

①の手法については、本論文で対象とした試料厚さは40 $\mu\text{m}$ 程度であることから、幅4 $\mu\text{m}$ 程度の間隔を持った蒸着電極を高分子フィルム上に形成するのは技術的にかなり難しい。また②の手法については、無極性高分子と同程度の小さな誘電率と誘電損率を有する室温硬化型のモールド材料の利用は困難である。従って本論文では、③の方法を実現させるためガードフィルムを使った新電極系を開発した。

## II. 新電極系の特徴<sup>(26)</sup>

新電極系の形状を図2.24に示す。この電極系は、そのデザインからも分かるように主電極のサイズ等重要な部分の大きさは従来電極と同じになっている。この電極系を有する試料によって得られた高電界誘電特性は、モールド用エポキシ樹脂の硬化温度以上の温度領域における、エポキシ樹脂モールドの $\tan\delta$ への影響を排除したものとなる。なお、白色ワセリンやシリコン油を使用したことによる $\tan\delta$ の増加はみられなかった。現在、試料-ガードフィルム間の空気ボイドの混入を抑制するために、シリコン油を用いた新電極系試料の作製手法を確立している。使用したシリコン油の粘性率は100CSであり、室温においても真空脱気に十分な流動性をもつ。このシリコン油の比誘電率は約2.75、広い周波数範囲で力率が小さく、100Hzにおける力率は $10^{-4}$ 程度である。また、フィルム中への膨潤の影響は白色ワセリンより遙かに少ない<sup>(27)(28)</sup>。

この新電極系の特徴を以下に挙げる。

- ① この電極系は、ガードフィルム上に蒸着されたガード電極が主電極を被うようにしてある。試料フィルムとガードフィルムの密着は、シリコン油などを用いて両者をくっつけた後、真空脱気することによって解決している。
- ② 従来電極とほとんど同じ形状であるので、従来電極で得られたデータと直接比較することができる。
- ③ 試料と同じ材料のガードフィルムを用いることによって、測定精度は増し、

モールドすることによって、高電界誘電特性を部分放電などの影響を受けずに測定できる。

④ この電極の有効性は実験結果からも、有限要素法による電界計算の結果からも実証された。

⑤ 有限要素法によって得られた結果は、新電極の主電極端部での電気力線の乱れがほとんどないことを実証しており、これによって静電容量をより正確に測定できるようになった。特に、薄い試料に対して有効な手段となる。なお、有限要素法により求められた、エポキシ樹脂中を回り込んで主電極に入り込む電気力線の割合は、主電極へ直接入り込む電気力線の約2%以下であった。

参考までに新電極系の主電極端部付近の等電位線と電気力線の数値解析結果をそれぞれ図2.25と図2.26に示す。

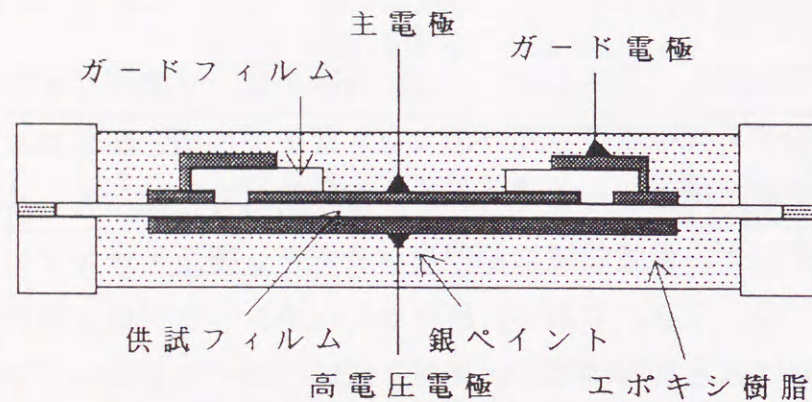


図2.24 新電極系  
Fig.2.24. New electrode structure.

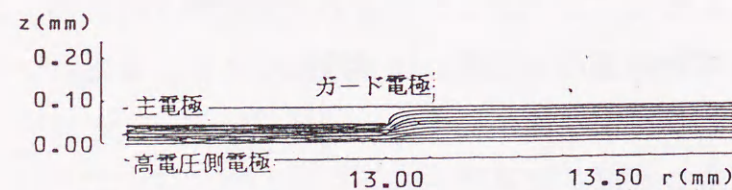


図2.25 主電極端部付近の等電位線  
Fig.2.25. Equipotential lines at the edge of Main electrode.

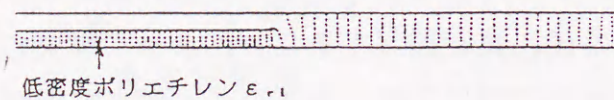


図2.26 主電極端部付近の電気力線  
Fig.2.26. Electric line of force of near the edge of Main electrode.

2.7.2 測定回路

I. 直流ステップ電圧応答の測定

図2.27に直流ステップ電圧応答の測定回路を示す。直流導電率の電界依存性・時間依存性および温度依存性などの測定を行った。電流検出には振動容量形の電流計 (TR84M: タケダ理研) やエレクトリックピコアンメータ (TR8641, TR8651: タケダ理研) などを用いた。恒温槽中で所定の温度に保たれた試料に 0~10,000Vの直流ステップ電圧を印加して、主に10分値までの電流応答を測定した。この電流値を元に試料形状から直流導電率を求めた。

II. 低電界誘電特性の測定

図2.28に低電界誘電特性の測定回路を示す。低電界における  $\tan \delta$  および静電容量の測定は、この測定回路により行い、恒温槽中で所定の温度に保たれた試料に 50Hz~10kHzの交流電界を印加した。印加電圧の大きさは1V程度である。測定に用いたブリッジは GR1620AP (Gen Rad社) である。

III. 高電界誘電特性の測定

図2.29は、高電界誘電特性の測定回路である。高電界における  $\tan \delta$  および静電容量の測定は、この測定回路により行われた。測定は恒温槽中で所定の温度に保たれた試料に 50Hz~400Hzの交流電界を印加して行った。ブリッジには電流比較形の高電圧  $\tan \delta$  - キャパシタンスブリッジ (双信電機: 1210-A) を用いた。

このブリッジの測定原理を図2.30に示す。高電圧用標準コンデンサを用いて、商用周波数の交流高電圧印加時の試料の静電容量及び誘電正接を正確に測定するものである。標準コンデンサと被測定誘電体に同一交流電圧を印加し、その際のそれぞれの回路電流を比較し測定するものである。ここで  $C_x$ 、 $R_x$ は試料を等価的に抵抗と容量の直列回路としたときの等価直列抵抗および容量であり、 $C_s$ は外部に接続した標準コンデンサ (本研究では100および200[pF] NDV-2,3: 日新電機製) である。 $C_B$ はブリッジ内部の位相 ( $\tan \delta$ ) 同調用の可変コンデンサで、 $R_B$ はこれと並列にある、容量 (C) 同調用の変成器の  $N_2$  巻部分へ通じる部分に存在する抵抗分である。

交流電圧  $V$  を印加時の、変成器の両辺に流れ込む電流  $I_x$  と  $I_{s1}$  を計算すると、

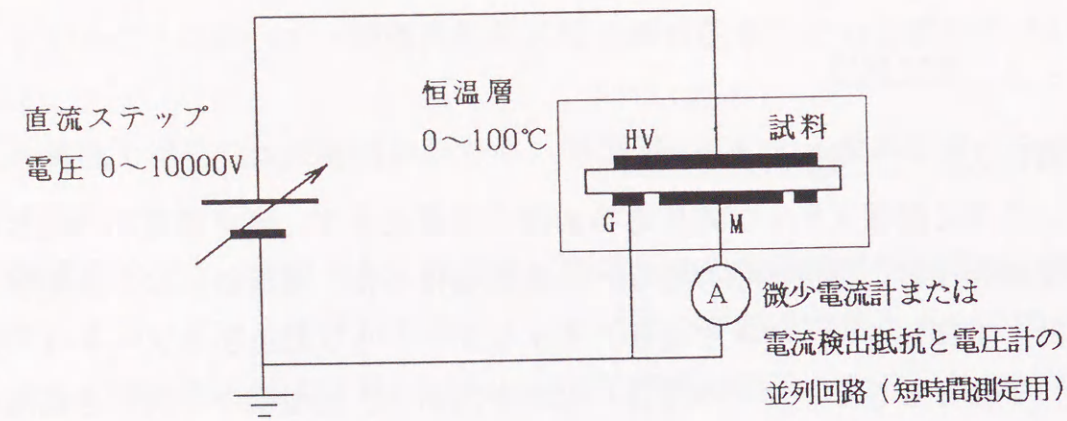


図2.27 直流ステップ電圧応答の測定回路  
Fig.2.27. Measurement circuit of dc step voltage response.

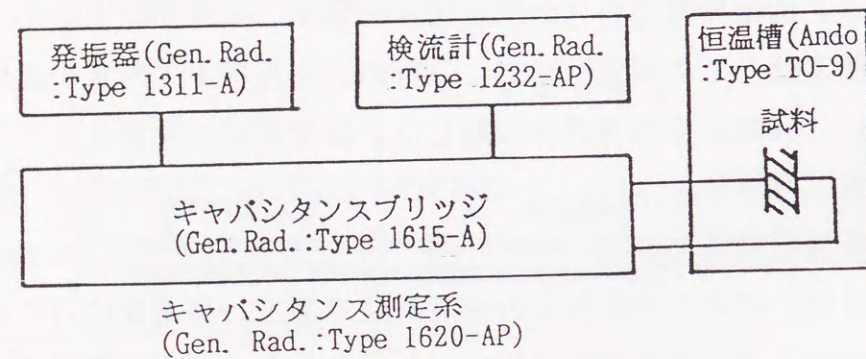


図2.28 低電界誘電特性の測定回路  
Fig.2.28. Measurement circuit of low field dielectric properties.

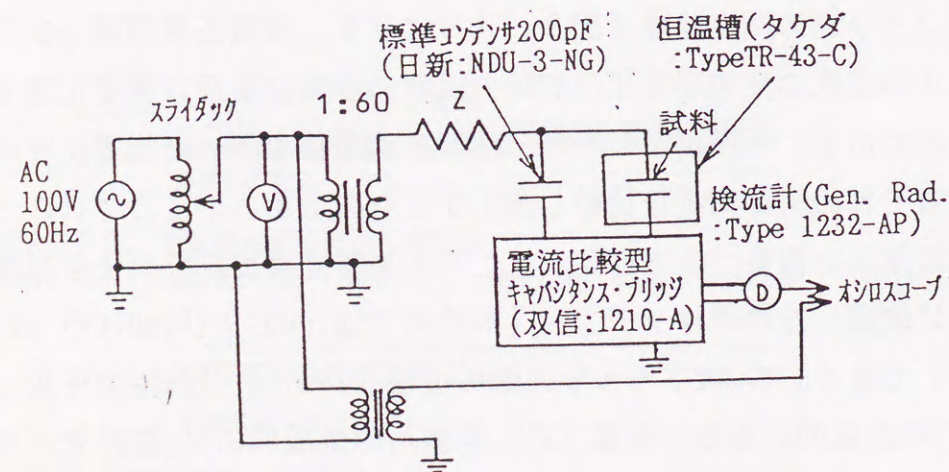


図2.29 高電界誘電特性の測定回路  
Fig.2.29. Measurement circuit of high field dielectric properties

$$I_x = \frac{j\omega C_x}{1 + j\omega C_x R_x} \cdot E \quad (2.40)$$

$$I_{S1} = I_S \cdot \frac{1}{1 + j\omega C_B R_B}$$

$$= \frac{j\omega C_S E}{1 + j\omega C_S \left( \frac{R_B}{1 + j\omega C_B R_B} \right)} \cdot \frac{1}{1 + j\omega C_B R_B}$$

$$\doteq \frac{j\omega C_S}{1 + j\omega (C_S + C_B) R_B} \cdot E \quad (2.41)$$

となる。ブリッジの平衡状態では

$$I_x N_1 = I_{S1} N_2 \quad (2.42)$$

であり、この条件式を満たすよう回路定数を求めると

$$N_1 C_x = N_2 C_S \quad (2.43)$$

$$C_x R_x = (C_S + C_B) R_B \quad (2.44)$$

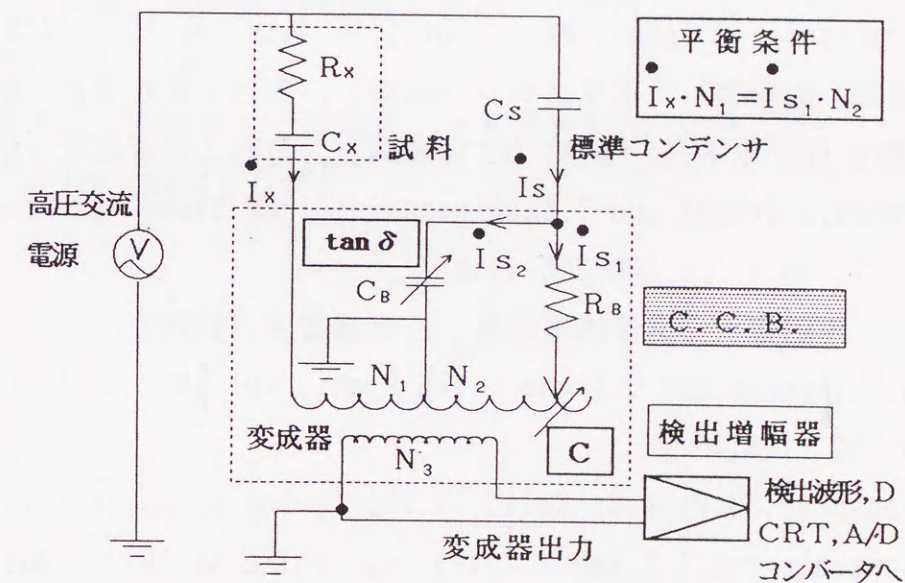


図2.30 電流比較型ブリッジ (CCB) の測定原理  
Fig.2.30. Principle of CCB.

となる。したがって測定試料の容量 $C_x$ 及び誘電正接 $\tan \delta$ は次式のように得られる。

$$C_x = N_2 / N_1 C_s \quad (2.45)$$

$$\begin{aligned} \tan \delta &= \omega C_x R_x \\ &= \omega (C_s + C_B) R_B \end{aligned} \quad (2.46)$$

$C_s \ll C_B$ とすれば、 $\tan \delta = \omega C_B R_B$ で示され、 $\omega R_B$ を単位値（本測定回路では $\omega R_B = 10^4 [\Omega]$ に設定）とすれば、 $\tan \delta$ は $C_B$ より直読できることになる。

## 2.8 参考文献

- (1) W.G.Oaks & D.W.Robinson: J.Polymer Sci., Vol.14, pp.505-507 (1954)
- (2) S.Saito and T.Nakajima: J.Polymer Sci., Vol.36, pp.533-536 (1959)
- (3) 家田正之: 電気学会雑誌, 101巻, 5号, pp.390-395 (昭和56年)
- (4) 犬石嘉雄、家田正之、中島達二、川辺和夫: 「誘電体現象論」, 電気学会, pp.83-92, 220-242 (昭和48年)
- (5) 所 哲郎、清水秀己、長尾雅行、小嶋正光: 電気学会論文誌A 105巻, 9号, pp.463-470 (1985)
- (6) B.V.Hamon: Proc. Inst. E. E. 99, pp.151-155 (1952)
- (7) 家田正之ら: 「高分子の電気物性」 第31回高分子討論会
- (8) R.B.Comizzoli: J. Appl. Phys. 58(2), 15 July, pp.1032-1033 (1985)
- (9) 岡叡太郎、山形京: 「ポリエチレン樹脂」, 日刊工業新聞社 (昭和44年)
- (10) 高木謙行、佐々木平三: 「ポリプロピレン樹脂」, 日刊工業新聞社 (昭和44年)
- (11) T.Umemura, T.Suzuki and T.Kashiwazaki; IEEE Trans. on Elect. Insu., Vol.EI-17, No.4, pp.300-305 (1982)
- (12) 岡小天、中田修: 「固体誘電体論」, 岩波書店 (1970)
- (13) R.Von.Olshausen and G.Sachs: IEE Proc., Vol.128, Pt.A, No.3, pp.183-192 (1981)
- (14) A.K.Jonscher: J.Phys.C: Solid St.Phys., Vol.4, pp.1331-1340 (1971)
- (15) A.K.Jonscher and C.K.Loh: J.Phys.C: Solid St.Phys., Vol.4, pp.1341-1347 (1971)
- (16) A.K.Jonscher and A.A.Ansari: Philosophical Magazine, Vol.23, pp.205-223 (1971)
- (17) M.Ieda, G.Sawa and S.Kato: J. Appl. Phys. Vol.42, No.10 pp.3737-3740 (1971)
- (18) F.Stern and C.Weaver: J. Phys. C, Solid St. Phys., Vol.3 pp.1736-1746 (1970)
- (19) 岩本光正、日野太郎: 電気学会論文誌A, 56-A8, pp.53-60 (昭和56年)
- (20) 福間真澄: 豊橋技術科学大学修士学位論文 (昭和60年3月)
- (21) K.Kaneko et al: Proc. of 21st Sympo. on E.I.M., pp.303-306 (1988)
- (22) 吉田慎司: 岐阜工業高等専門学校卒業論文 (昭和63年3月)
- (23) 和田八三久: 電気学会雑誌, Vol.85-2, NO.917, p.206-212 (1965)
- (24) P.J.Phillips; Engineering Dielectrics, Vol.IIA, Electrical Properties of Solid Insulating Materials: Molecular Structure and Electrical Behavior, Electrical Properties, Part A, Chapter2, American Society for Testing and Materials (1983)
- (25) 橋本邦之: 「エポキシ樹脂」, 日刊工業新聞社 (昭和44年)
- (26) 遠山和之、所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光: 電気学会論文誌A 109巻, 7号, pp.311-317 (1989)
- (27) 浅倉、戸倉、大河原、熊野谿、妹尾: 「溶剤ハンドブック」, 講談社, pp.852-854 (1985)
- (28) 有機合成化学協会: 「溶剤ポケットブック」, オーム社, pp.773-775 (昭和56年)

## 第3章 室温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性

## 3.1 まえがき

ポリエチレンフィルム (PE) やポリプロピレン (PP) などの無極性高分子は化学構造が簡単で、実用的にも電力ケーブルや電力用コンデンサなどの絶縁材料・誘電材料として広く使用されている。これら高分子材料の低電界下における誘電特性に関しては詳細な研究がなされ<sup>(1)(2)(3)</sup>、種々の誘電現象が解明されてきている。また高電界における誘電特性に関しては、PEやPPと絶縁油の複合絶縁系における研究<sup>(4)(5)(6)</sup>などが主体で、Maxwell-Warner形誘電緩和およびGarton効果などにより説明されてきている。しかしながら、PEやPP自体の高電界誘電特性に関する研究は比較的少ない。特に、ポリエチレンの高電界誘電特性に関しては、Olshausen氏らが1mm以上の比較的厚いポリエチレンシートを対象に、室温以上の高温領域を中心に、バルク内のキャリアの振る舞いに注目して検討を加えている程度である<sup>(7)</sup>。電極界面での効果が相対的に重要度を増す薄いフィルムや低温領域に関する研究はほとんど成されていない。

一方、極低温電力ケーブルやプラスチックOFケーブルの開発が望まれる現在、この誘電特性の電界依存性を検討することは極めて重要な課題となりつつある。中でも、超電導電力ケーブルの電気絶縁設計にあたっては、電氣的・機械的強度と共に、その誘電特性も重要な課題となってくる。すなわち、交流超電導ケーブルにおいては、ヒステリシス損による超電導体の導体損は極めて小さく、誘電損により発生する熱が相対的に顕著な問題点となってくる。従って、 $2 \times 10^{-5}$ 以下の $\tan \delta$ 値が要求される超電導ケーブルの電気絶縁については<sup>(8)</sup>、常温のポリエチレンケーブルではあまり問題とはならない誘電正接 ( $\tan \delta$ ) に関しても充分検討しておく必要性が生じてくる。

本章は以上のような状況のもとで、室温領域を主として液体窒素温度 (77K) から 363Kの温度領域におけるポリエチレンフィルムの商用周波数 (60Hz) に対する高電界誘電特性について詳細な測定を行った結果について述べたものである。印加電界の上昇と共に $\tan \delta$ が増加する特性 ( $\tan \delta$ の電界依存性) や、ある電界、たとえば室温で約30kV/mm以上の印加電界によって、 $\tan \delta$ が電界印加時間の経過

に伴い減少していく特性 ( $\tan \delta$ の時間依存性) および厚さ依存性などが観測されることを見いだしたので、それらの機構について検討を加えていく。

## 3.2 試料

試料としては、第2章で述べた無極性高分子であるPEのフィルム状試料を主な対象にした。本章では主にPEについて詳しく述べる。これと対比するため、同じ無極性高分子であるPPについては第5章にて、有極性高分子であり試料モールドに用いているエポキシ樹脂については第8章にて、それらの詳細な高電界誘電特性の測定結果をまとめている。

本研究で使用した試料は、低密度ポリエチレン (LDPE: ユカロンLK-30, 三菱油化製) フィルム および高密度ポリエチレン (HDPE: ユカロンPY-40, 三菱油化製) フィルムである。これらの公称厚さ、密度および結晶化度を表3.1に示す。また、これらの高電界誘電特性の測定に用いた各種電極形状について以下に述べる。

表3.1 試料  
Table 3.1. Sample.

試料	LDPE	HDPE
公称厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	25, 40, 100	30, 40
密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0.918	0.946
結晶化度 [%]	46~47	90%以上

## 3.2.1 平行平板金属電極はさみこみ試料

フィルム状試料の高電界誘電特性の測定は、はじめ平行平板挟み込み金属電極系によって行われた。その電極形状を図3.1に示す。主電極 (66mm $\phi$ ) をガード電極で囲み、これらと高電圧電極の間に試料 (LDPE) を挟んである。試料と電極界面の条件としては、金またはアルミニウムなどの金属蒸着電極を施した試料と未蒸着の試料を用いた。一般に、金属蒸着電極試料の $\tan \delta$ の方が未蒸着試料の $\tan \delta$ より大きめに観測される。このことは、試料と電極の間の空気層の存在だけでは説明不可能である。フィルム厚さと蒸着電極の有無をパラメータとし、1枚もしくは数枚のフィルムを重ね合わせたものを試料とした詳細な測定の結果、

LDPB試料の表面層が金属電極との接触面において、バルク部分に比べて大きな誘電損失を発生させる可能性が示唆された。なお、本章で示すはさみこみ試料の実験結果は未蒸着試料のものである。

3.2.2 エポキシ樹脂モールド試料<sup>(16)</sup>

室温以上では、高電界印加により発生する気中部分放電が  $\tan \delta$  の測定に大きな影響を与えるため、これを抑制する目的で、室温硬化形のエポキシ樹脂（主剤：アデカレジジンEP-4100;100部+硬化剤：アデカハードナーEH531;60部,旭電化工業製）で、金蒸着による電極系を施した試料フィルムをモールドした。モールド時におけるフィルム内部への溶剤や不純物の浸透については、モールド前とモールド後エポキシ樹脂を除去した試料の  $\tan \delta$  を室温にて比較し、両者に有意差は認められないことを確認した。また、蒸着電極の種類としては、金およびアルミニウムを主に対象とした。しかしながら、高電界印加時の試料の充電電流を十分に流す必要があるためか、アルミニウム蒸着の場合は高電界印加時に蒸着面で部分放電が発生するなどして測定に適さないことが確認された。従って、以下本論文で用いた蒸着電極は、従来および新電極系とも全て金を用いている。

エポキシ樹脂モールド試料の形状は、図3.2の従来電極系および図3.3の新電極系を用いた。室温領域では主に従来電極系にて測定を行ったが、電極系の違いによる高電界誘電特性の測定結果の違いについては適宜確認を行っており、必要に応じて新電極系でのデータを示した。

3.2.3 酸化試料

無極性高分子であるポリエチレン中に試料酸化によりカルボニル基が導入された場合の誘電特性の変化を調べた。試料の酸化はオゾナイザーによりオゾン $O_3$ を発生させて行った。まず、3重になったデュワーの内層と外層に硫酸銅電解液を満たし、両層にネオントランスにより15,000Vを印加した。この事により中層部に部分放電を発生させ、この中層中に酸素ガスを流すことによりオゾンが発生させた。そして、このオゾン雰囲気中で試料フィルムを酸化した。これらの試料の成形工程中などを含めた酸化の度合いは  $1716\text{cm}^{-1}$  付近のカルボニル基 ( $C=O$ ) の赤外吸収を、フーリエ変換形の赤外分光光度計 (FTIR: 日本電子, JIR-40X) な

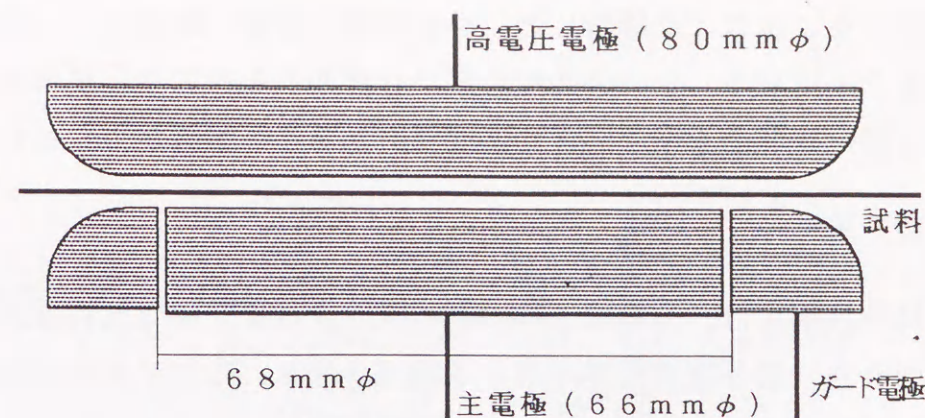


図3.1 平行平板はさみこみ金属電極系  
Fig.3.1. Parallel plane electrode.

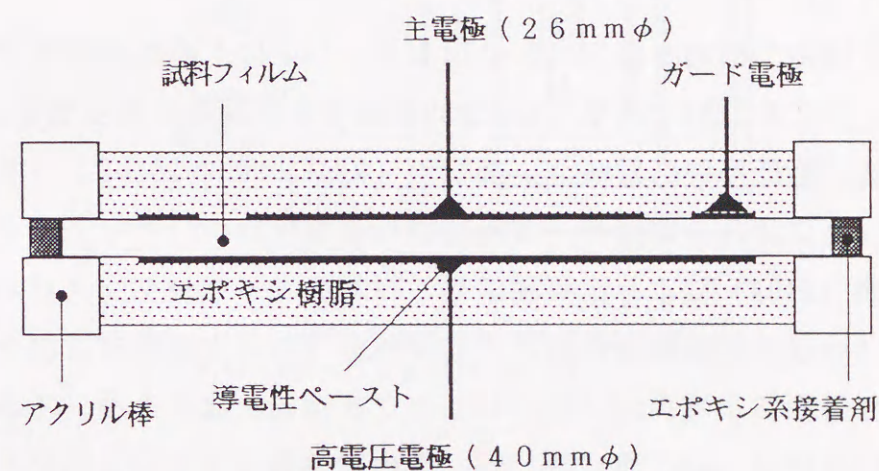


図3.2 従来型モールド電極系  
Fig.3.2. Usual electrode structure.

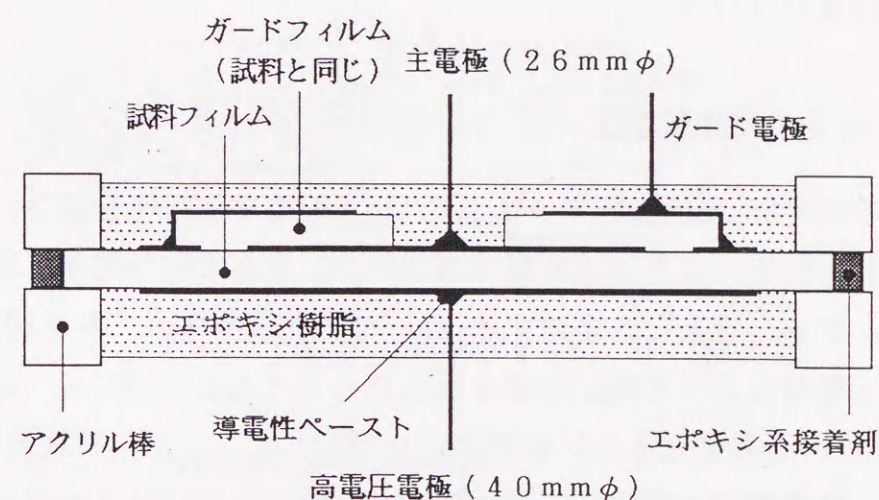


図3.3 新電極系  
Fig.3.3. New electrode structure.



どにより測定することにより評価した。今回の酸化時間の範囲では、試料酸化に飽和が生ずることはなく、Fickの拡散の式から導かれるとおり、試料中のカルボニル基濃度と酸化時間の $\frac{1}{2}$ 乗はほぼ比例関係にあることが確かめられた<sup>(13)</sup>。

### 3.3 実験方法

試料の誘電特性測定は、恒温槽（TR-43C：タケダ理研）中で試料を所定の温度に保って行われた。液体窒素温度における測定は図3.4に示す冷却容器中にPEフィルム試料を入れ、真空ポンプにより数時間脱気し、その後外側のデュワーに液体窒素を満ち、容器内には乾燥窒素ガスを導入し、試料を液化させた窒素で浸漬した後行った。

誘電特性測定回路の概略を図3.5に示した。 $C_x$ は上述の恒温槽中および冷却容器中にセットした試料であり、 $C_s$ は50kVまで部分放電が発生せず、 $\tan \delta$ 値が $1 \times 10^{-6}$ 程度の極低損失の標準コンデンサ（NDU-3-NG,  $C=200\text{pF}$ ：日新電機製）である。 $C_x$ と $C_s$ に流れる電流を、電流比較形高電圧 $\tan \delta$ -キャパシタンスブリッジ（双信電機 1210A）により比較測定し、試料のキャパシタンス $C_x$ と $\tan \delta$ を求めた。また、 $\tan \delta$ の電界依存性および時間依存性の発生機構検討のため、直流導電率を振動容量形微小電流計（TR-84M：タケダ理研）などを用いて測定した。試料および電極形状は $\tan \delta$ 測定時と同じ条件で準備したものをを用いた。なお、これらの実験方法の詳細は第2章の終りに示してある。

### 3.4 実験結果<sup>(14)(15)</sup>

#### 3.4.1 $\tan \delta$ の電界依存性

室温における厚さ $25\mu\text{m}$ のLDPEフィルムの $\tan \delta$ の電界依存性を図3.6のAに示す。それぞれ、図中の白丸は印加電界増加時の、黒丸は印加電界下降時の電界依存性である。また、BとCは後述する $\tan \delta$ の時間依存性の、各々100分および1000分における電界依存性の測定結果を示したものである。図3.6のAより、 $\tan \delta$ は印加電界の上昇にともない低電界から増加していくが、高電界（ $30\text{kV/mm}$ 以上）では徐々に飽和する傾向を示す。また、図3.7に $\tan \delta$ と同時に測定したキャパシタンス $C_x$ より求めた比誘電率 $\epsilon_r$ の電界依存性を示す。 $\epsilon_r$ も $\tan \delta$ 同

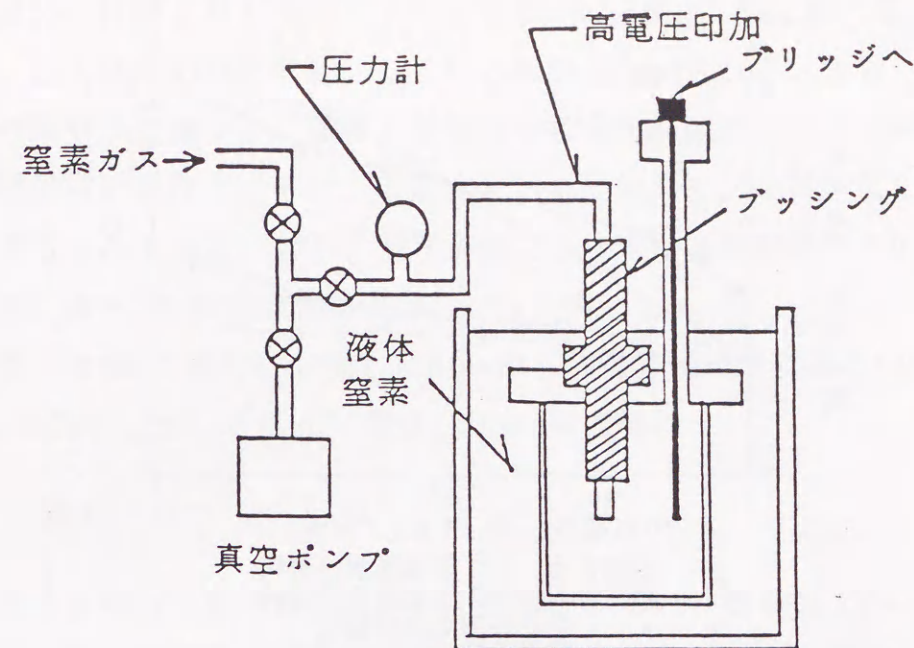


図3.4 液体窒素温度における測定用容器  
Fig.3.4. Cryogenic sample holder.

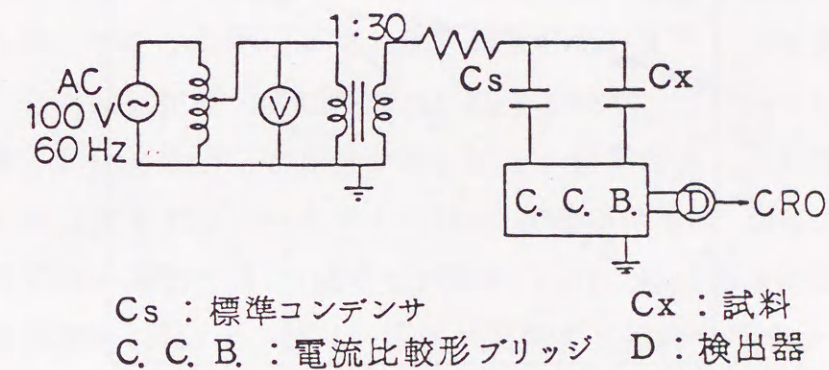


図3.5 高電界誘電特性の測定回路  
Fig.3.5. Measurement circuit of high field dielectric properties.

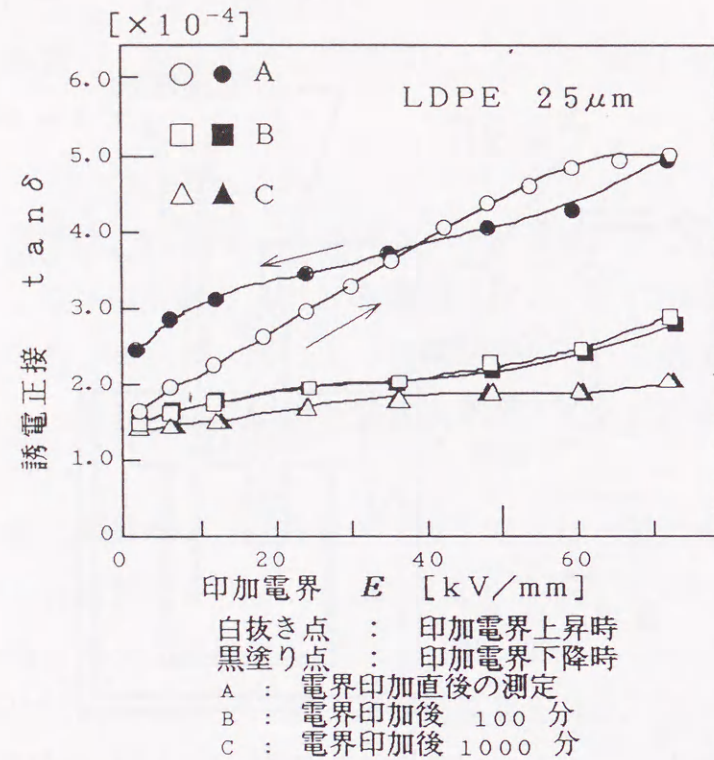


図3.6 tanδの電界依存性 (293 K)  
Fig.3.6. Electric field dependence of tanδ.

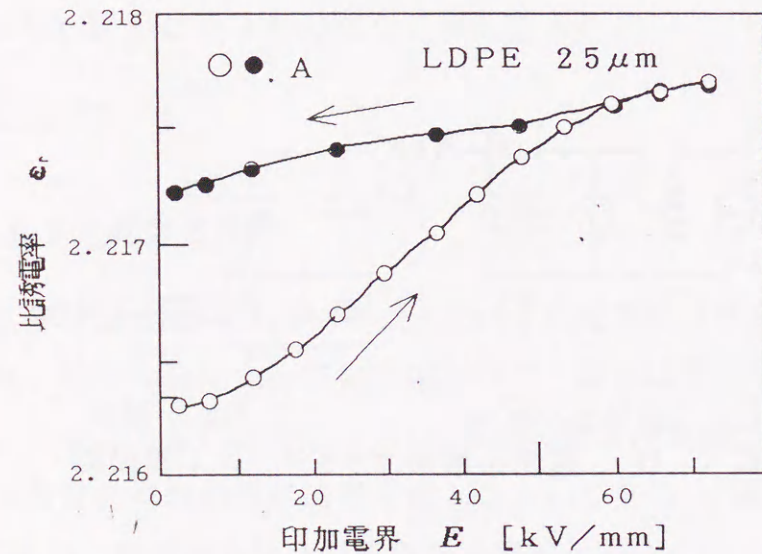


図3.7 比誘電率ε<sub>r</sub>の電界依存性  
Fig.3.7. Electric field dependence of ε<sub>r</sub>.

様印加電界の上昇にともない増加して行き、高電界側で飽和する傾向を示す。一方、印加電界の下降時には、高電界で tanδ 値は上昇時より減少するが、低電界側では逆に上昇時よりも増加する傾向を示す。これは、後に述べる tanδ の時間依存性と、注入電荷の存在に関係しているものと考えられる。また、ε<sub>r</sub> は高電界での値から緩やかに減少し、電界上昇時よりも大きな値となる。tanδ 値は印加電界の上昇と共に百数十パーセント変化するのに対して、ε<sub>r</sub> は 0.1 パーセント程度変化するのみである。なお、測定値のばらつきは各試料間で ±0.5~1×10<sup>-4</sup> 程度である。また、各測定時間間隔は約30秒以内である。

低電界での tanδ 値を tanδ<sub>0</sub>、tanδ<sub>0</sub> からの電界依存性による tanδ の上昇分を Δtanδ と表すことにすれば、測定した tanδ の値は、

$$\tan \delta = \tan \delta_0 + \Delta \tan \delta \quad (3.1)$$

で表される。tanδ<sub>0</sub> の大きさは試料の誘電吸収 (いわゆる α、β、γ 吸収) などにより決まるもので<sup>2)</sup>、試料の温度と、試料中のカルボニル基などの双極子密度などにより変化するものである。

図3.8はいくつかの温度における tanδ の電界依存性を示したものである。tanδ<sub>0</sub> は77 K から343 K までの試料温度により変化しているが、Δtanδ にはほとんど差異が認められない。この図の中で、323 K の測定結果だけが tanδ<sub>0</sub> の値を大きく増加しているが、これは第8章で述べるエポキシ樹脂モールド部分の試料温度の上昇にともなう誘電損失の増加に関係した損失成分の重畳によるものである。この影響を除去できる新電極系での測定結果をプールフレネルプロットで示すと、図3.9の様に比較的直線性の良い結果となり、Δtanδ の傾きは試料温度により大きく変化しないことが分かる。また、新電極系により室温領域における印加電界の周波数をパラメータとした tanδ の測定結果は 図3.10 の様になる。印加電界周波数の増加と共に tanδ<sub>0</sub> は増加し、Δtanδ の傾きは低下する傾向を示すが、高電界側での tanδ の値は一定値へ集束する傾向を示す。

次に Δtanδ の検討を進めるため、液体窒素温度 (77 K)、室温 (298 K) および室温以上 (323 K) における HDPE および LDPE の tanδ の電界依存性を 図3.11 に示す。また、特に tanδ の電界依存性のみについて比較・検討するため、Δtanδ 成分のみを tanδ<sub>0</sub> = 1×10<sup>-4</sup> として規格化した結果を 図3.12 に示す。Δtanδ

の傾きは結晶化度により異なるが、図の測定範囲では試料温度によりほとんど変化しないのが特徴である。

3.4.2  $\tan \delta$  の時間依存性

図3.13に室温72kV/mmの一定電界のもとで測定した厚さ25 $\mu$ mのLDPE試料の高電界印加中における $\tan \delta$ の時間依存性を示す。 $\tan \delta$ は高電界印加時間の経過にともない減少し、比較的小さな値に集束する傾向を示している。すなわち、前述した $\tan \delta$ の電界依存性により $1.5 \sim 2.0 \times 10^{-4}$ の $\tan \delta_0$ から $5.0 \times 10^{-4}$ 程度まで増加した $\tan \delta$ は、高電界印加時間の経過と共に再び $\tan \delta_0$ の値近くまで、減少している。次に323K 60kV/mmにおける40 $\mu$ mのLDPEフィルムの $\tan \delta$ の時間依存性を図3.14に示す。測定温度の変化によりエポキシ樹脂モールドの影響を受けて $\tan \delta_0$ の値は $6.5 \times 10^{-4}$ 程度まで増加している。この $\tan \delta$ は電界依存性により値を $8.3 \times 10^{-4}$ 程度まで増加させるが、その後 $\tan \delta$ の時間依存性により、高電界印加にともなう $\tan \delta$ の増分 $\Delta \tan \delta$ よりも大きく低下していく。これは、LDPEフィルム自身の時間依存性に、第8章にて詳述するエポキシ樹脂の硬化にともなう $\tan \delta$ の低下が重畳しているためである。

$\tan \delta$ の時間依存性に対する印加電界の大きさの影響を調べるため、厚さ40 $\mu$ mのLDPE試料を用いて、印加電界40kV/mmと60kV/mmにおける $\tan \delta$ の時間依存性の測定を行った。測定温度313Kにおける結果を図3.15に、333Kにおける結果を図3.16にそれぞれ示す。 $\tan \delta$ の時間依存性による減少は印加電界が高いほど顕著であり、また、短時間で最終値に落ちつく傾向を示している。一方、測定温度に関しては、これが高いほど $\tan \delta$ の時間依存性による減少は短時間で進行している。この試料温度の変化による $\tan \delta$ の時間依存性の変化に関してはエポキシ樹脂の誘電特性の変化も関係しているものと考えられる。このことに関しては第7章で、 $\tan \delta$ の時間依存性を誘電余効現象としてとらえ、数値解析結果と比較検討している。

次に、この測定温度と $\tan \delta$ の時間依存性の関係をHDPE試料に関して測定した結果を図3.17に示す。やはり、高温側において $\tan \delta$ の減少はより早く進行している。また、以上の結果からLDPEとHDPEとを比較してみると、同じ温度においてはLDPE試料の方が $\tan \delta$ の時間的減少はより顕著であり、かつ、短時間で進行

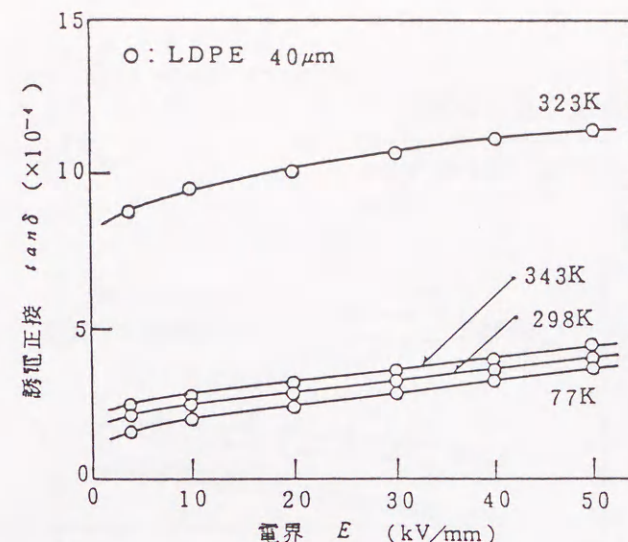


図3.8  $\tan \delta$ の電界依存性に及ぼす温度の影響  
Fig.3.8. Electric field dependence of  $\tan \delta$  at various temperatures.

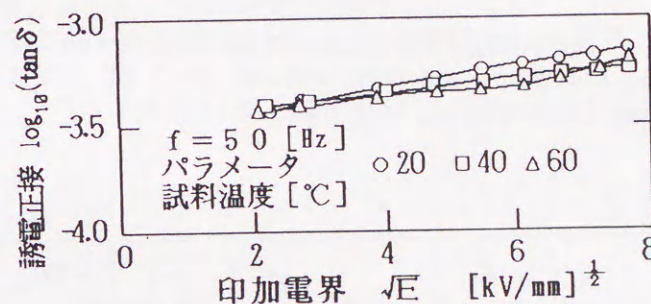


図3.9  $\tan \delta$ の電界依存性に及ぼす温度の影響(新電極系)  
Fig.3.9. Electric field dependence of  $\tan \delta$  at various temperatures, with new electrodes

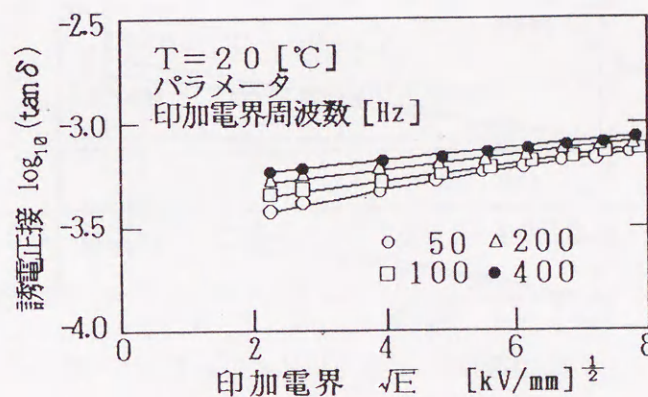


図3.10  $\tan \delta$ の電界依存性に及ぼす周波数の影響(新電極系)  
Fig.3.10. Electric field dependence of  $\tan \delta$  at various frequencies, with new electrodes

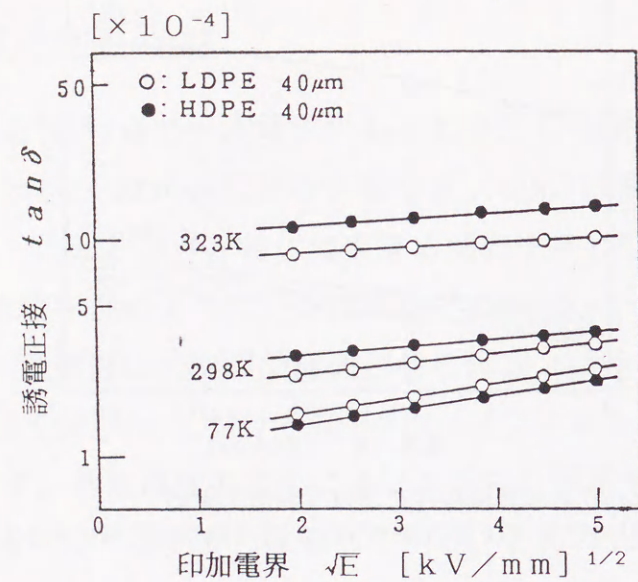


図3.11  $\tan\delta$ の電界依存性に及ぼす温度の影響 (LDPE, HDPE)  
Fig.3.11. Electric field dependence of  $\tan\delta$  of LDPE and HDPE at various temperatures, with usual electrodes.

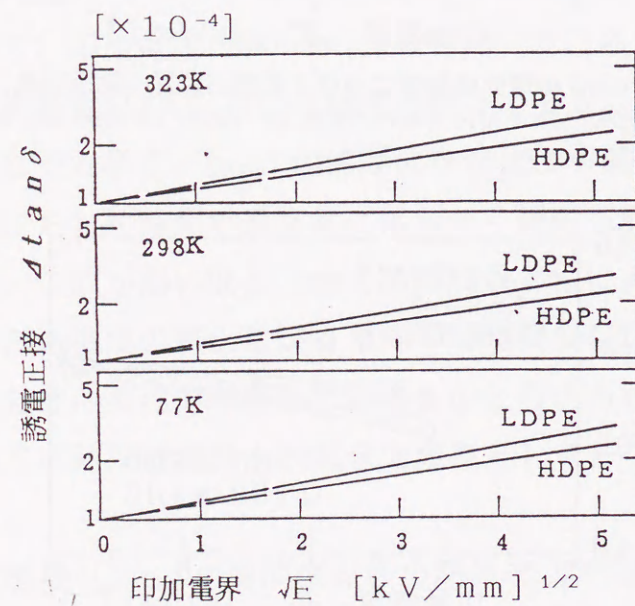


図3.12  $\Delta\tan\delta$ の電界依存性  
Fig.3.12. Electric field dependence of  $\Delta\tan\delta$ .

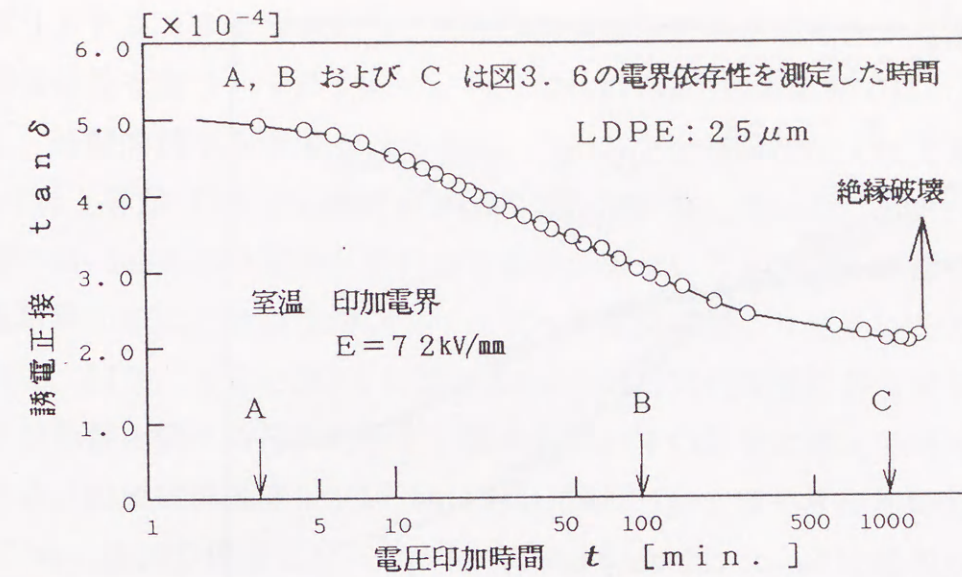


図3.13  $\tan\delta$ の時間依存性 (293K)  
Fig.3.13. Variation of  $\tan\delta$  with time at 293K.

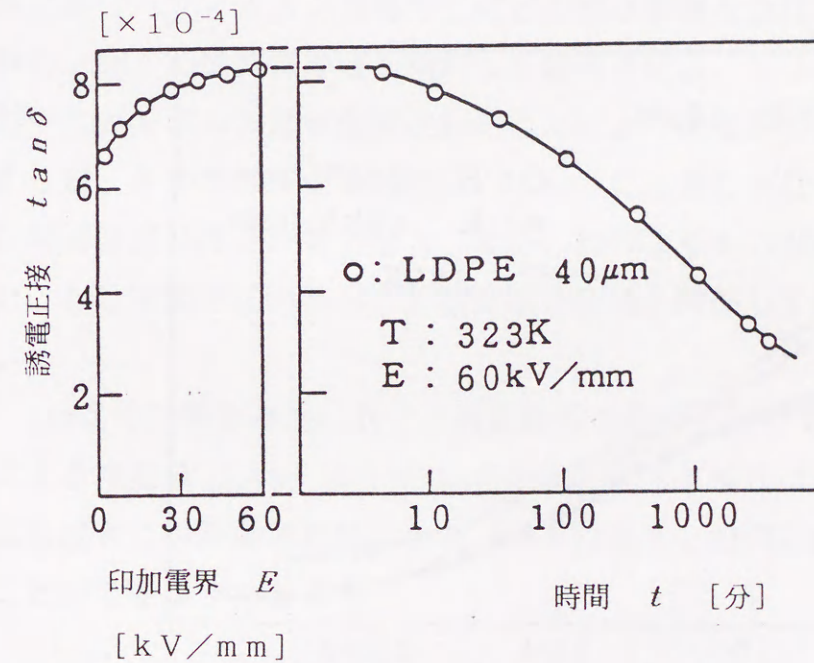


図3.14  $\tan\delta$ の時間依存性 (323K)  
Fig.3.14. Variation of  $\tan\delta$  with time at 323K.

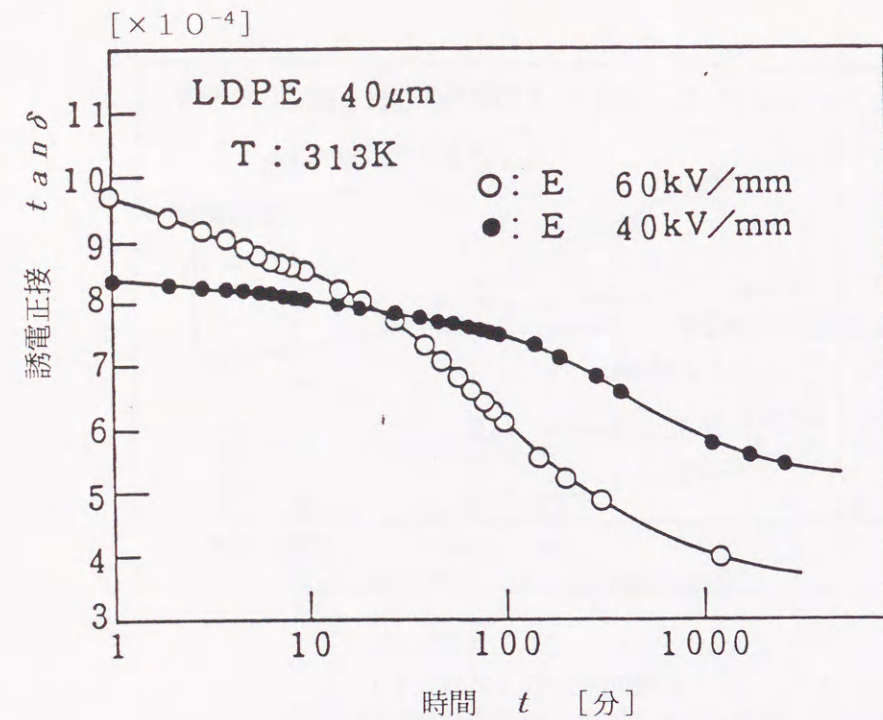


図3.15  $\tan\delta$ の時間依存性に及ぼす印加電界の大きさの影響 (313K)  
Fig.3.15. Variation of  $\tan\delta$  with time at 313K (60 and 40 kV/mm).

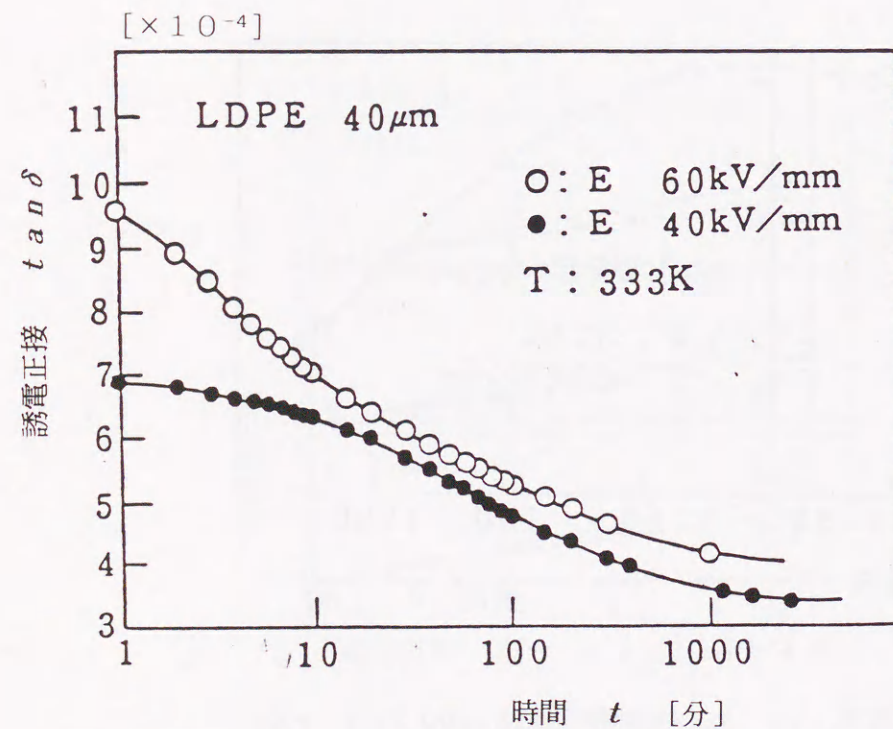


図3.16  $\tan\delta$ の時間依存性に及ぼす印加電界の大きさの影響 (333K)  
Fig.3.16. Variation of  $\tan\delta$  with time at 333K (60 and 40 kV/mm).

するのがわかる。

ポリエチレンフィルムのガラス転移温度以下である液体窒素温度での  $\tan\delta$  の時間依存性を図3.18に示す。77Kで40kV/mmの印加電界では、 $\tan\delta$ は最初上昇し、時間的減少をあまり示さない。このことは電荷の注入によると考えられる  $\tan\delta$ の上昇が77Kでも生じている可能性を示唆している。また、この液体窒素温度では  $\tan\delta$ の時間依存性による減少が少ないことから、低温では電荷担体の交流電界印加にともなう深いトラップへの捕獲は起こりにくいことも示唆される。次に、図3.19に283Kにおける  $\tan\delta$ の時間依存性におよぼす印加電界の大きさの影響を調べた結果を示す。図中丸印の中の数字は測定を行った順番を示している。印加電界強度が20kV/mmにおいては、 $\tan\delta$ は電界印加時間と共に増加し、40kV/mmでは30分程度にピークを持ち、60kV/mmでは  $\tan\delta$ は最初から低下していく。言い換えれば、印加電界の上昇にともなって、 $\tan\delta$ のピークは長時間側から短時間側へと移動している。

### 3.4.3 試料酸化の誘電特性への影響

試料酸化がLDPEフィルムの誘電特性にどのような影響を及ぼすかを検討するため、酸化試料の  $\tan\delta$ の電界依存性を測定した結果を図3.20に示す。試料酸化により試料中にカルボニル基が生成されたことにより低電界での  $\tan\delta$ の値  $\tan\delta_0$ は増加するが、その電界依存性の成分  $\Delta\tan\delta$ には変化がないのが分かる。この  $\tan\delta_0$ の増加は試料厚さが薄いほど、また、HDPEよりもLDPEの方が顕著である。これらのことは試料中のカルボニル基密度と密接に関係していることが確認されている。

また、 $\tan\delta$ の時間依存性に対する試料酸化の影響については、この場合も電界依存性による増加分  $\Delta\tan\delta$ 以上に  $\tan\delta$ が低下する可能性は示唆されたが、カルボニル基密度とこの時間依存性による  $\tan\delta$ の低下との間に密接な相関関係は見いだすことができなかった。

### 3.5 検討

高分子誘電体の  $\tan\delta$ が電界および時間依存性を生ずる原因については種々の機構が考えられる。本実験に用いた高電界誘電特性の測定周波数は主に商用周波

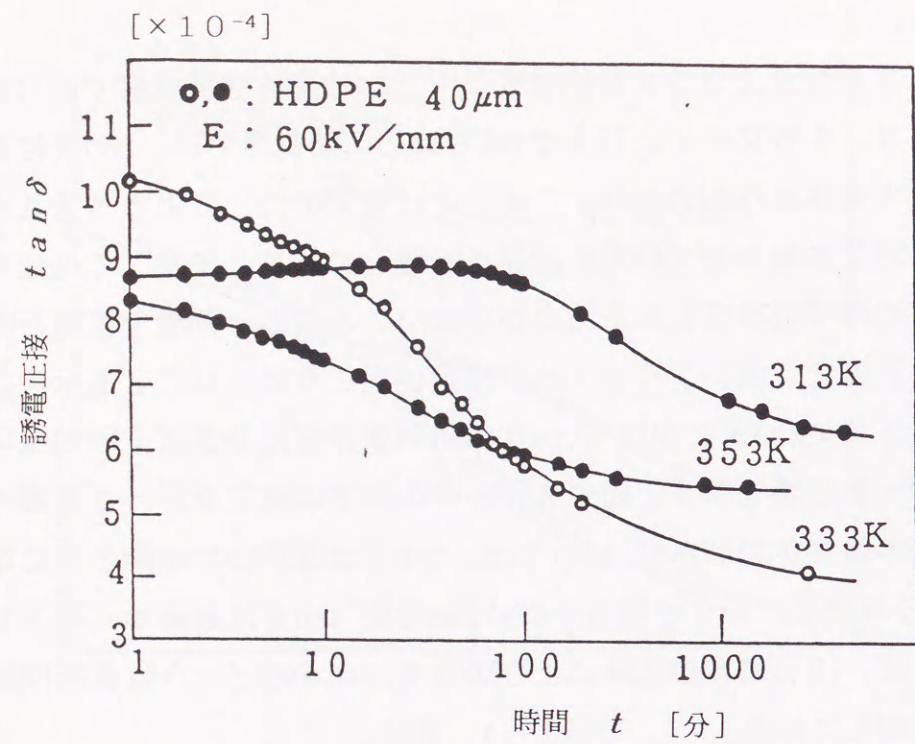


図3.17  $\tan\delta$ の時間依存性 (HDPE)  
Fig.3.17. Variation of  $\tan\delta$  with time of HDPE.

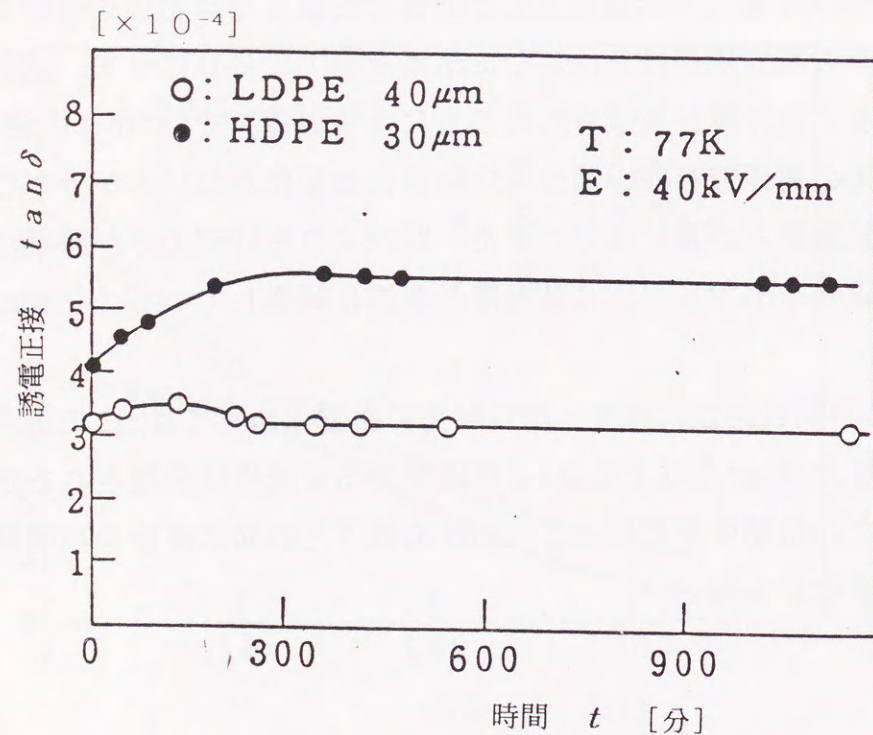


図3.18 液体窒素温度での $\tan\delta$ の時間依存性  
Fig.3.18. Variation of  $\tan\delta$  with time at 77K.

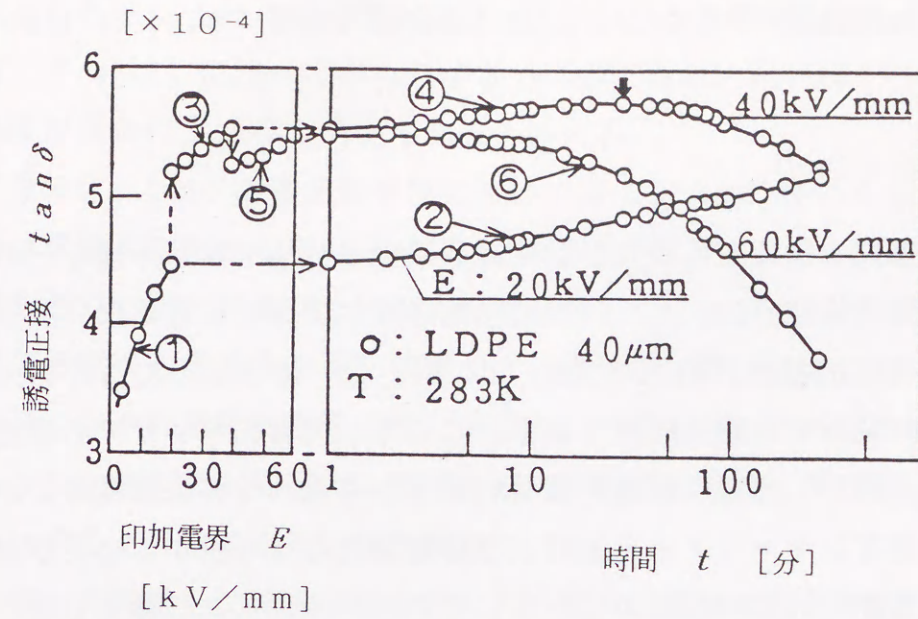


図3.19  $\tan\delta$ の電界および時間依存性 (283K)  
Fig.3.19. Electric field and time dependence of  $\tan\delta$  at 283K.

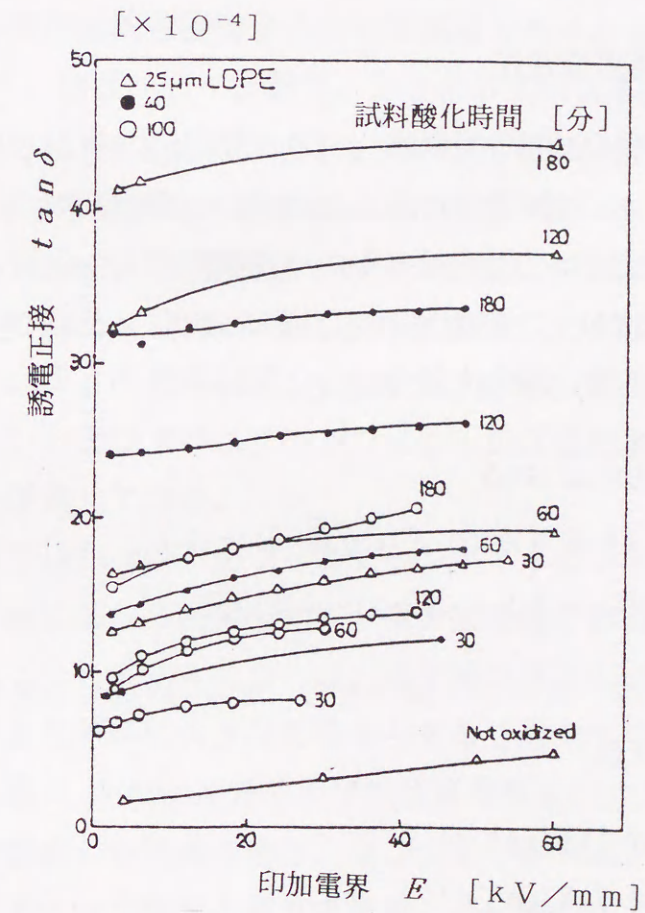


図3.20 酸化LDPE試料の $\tan\delta$ の電界依存性  
Fig.3.20. Electric field dependence of  $\tan\delta$  of oxidized LDPE.

60Hzであり、その周波数 ( $f=2\pi/\omega$ ) における交流導電率 ( $\sigma_{AC}$ ) と  $\tan\delta$  の関係は、

$$\sigma_{AC} = \omega \epsilon \tan\delta \quad (3.2)$$

となる。ここで損失を構成する要素としては、双極子分極や界面分極などの誘電吸収に伴った分極損失成分と、キャリアの移動過程に関係する導電損失成分の両者がある。前者は印加電界の時間的変化 ( $dE/dt$ ) に、後者は印加電界の大きさ ( $E$ ) にそれぞれ関係する損失成分である。ここで、後者のキャリアの輸送過程に関係する損失機構としては、直流平衡漏れ電流から求めた直流導電率のみならず、交流電界下特有なキャリアの発生および移動過程をも考慮する必要がある。さらに、 $\tan\delta$  が電界印加により増加したり、その時間経過により減少したりするような機構を考察するためには、上記のそれぞれの成分のうちいずれが主体となって作用しているのかを分析していく必要がある。

### 3.5.1 $\tan\delta$ の電界依存性

以上に述べた実験結果により、ポリエチレンフィルムの  $\tan\delta$  は(3.1)式のように表現することができる。第一項の  $\tan\delta_0$  は温度依存性などを示す成分であり、従来電極系においてはエポキシ樹脂モールドの影響が、この  $\tan\delta_0$  成分の増加として、その試料硬化温度以上で懸念される。第2項の  $\Delta\tan\delta$  を図3.12のプールのフレンケルプロットから評価してみると、 $\tan\delta$  は

$$\tan\delta = \tan\delta_0 + \Delta\tan\delta \quad (3.1)$$

$$= \tan\delta_0 + A (\exp(\alpha\sqrt{E}) - 1) \quad (3.3)$$

$$= (\tan\delta_0 - A) + A \exp(\alpha\sqrt{E}) \quad (3.4)$$

と書き直される。ここで、 $A = 1 \times 10^{-4}$  とし、 $E$  を  $kV/mm$  で表せば、図3.12より(3.4)式における  $\alpha$  は、

$$\alpha_{LDPE} = 0.197 [kV/mm]^{-1/2}$$

$$\alpha_{HDPE} = 0.168 [kV/mm]^{-1/2}$$

と求められる。これらの係数  $\alpha$  はプールのフレンケル効果などから導かれる理論的な値 ( $\beta_{PF}/kT$ ) に比べてかなり小さいものである。言い換えれば、試料の実効的な温度が見かけ上かなり高温であるといえる。

ちなみに、 $\tan\delta$  の電界依存性については Olshausen氏らも見いだしている<sup>7)</sup>。彼らは本論文に比べて厚い1mm程度の試料を用いて、343~363Kにおける比較的高温領域での測定結果について詳細な報告をしている。その中で、誘電特性と共に直流導電率の電界依存性も測定して、両者を比較し検討している。それらの結果から  $\tan\delta$  の電界依存性の発生機構は、バルク中のドナー準位からの電子のプールのフレンケル放出に起因して、キャリア密度の増加に伴う導電損失成分の増加が  $\tan\delta$  を上昇させるとして説明している。

本章の実験は主に室温付近で行われ、彼らの実験温度より低い温度における測定であることや、100 $\mu m$ 以下のフィルム状試料を用いていることなどが異なり、直接的な比較は出来ないが、以下の点において彼らと同様な  $\Delta\tan\delta$  の発生機構だけでは本章の測定結果を説明することは困難である。まず本章で述べた  $\tan\delta$  および  $\Delta\tan\delta$  と、図3.21, 図3.22に示す吸収電流の10分値から求めた直流導電率の測定結果とを比較すると、電界依存性の大きさやその温度特性など、必ずしも共通した傾向は認められない。従って室温領域では、直流導電率の電界依存性と  $\tan\delta$  もしくは交流導電率の電界依存性とは異なっており、直流電界下と交流電界下とはキャリアの挙動に差異のあることが示唆される。なお、この直流導電率と  $\tan\delta$  との対応に関しては本論文の第5章および第6章に、それぞれポリプロピレンおよびポリエチレンフィルムの高温領域における高電界誘電特性との関連から詳述している。

本論文では厚さ100 $\mu m$ 以下のポリエチレンフィルムを主な対象試料としている。ここで、電極界面における高電界効果、例えば負極性側電極からのキャリア(電子)の注入が生じているとするならば、空間電荷層の形成など、試料表面での効果は薄い試料ほど相対的に大きな影響を与えることとなる。この点に関して金蒸着を施さずに、図3.1に示した平衡平板金属電極系による挟み込み試料で  $\tan\delta$  の電界依存性を測定した結果を図3.23に示す。  $\tan\delta$  の値は金蒸着電極のある場合より小さく、かつ試料の厚さの増加と共に減少しているのがわかる。この厚さ依存性はモールド試料ではあまり顕著でなく、試料表面層および試料と電極

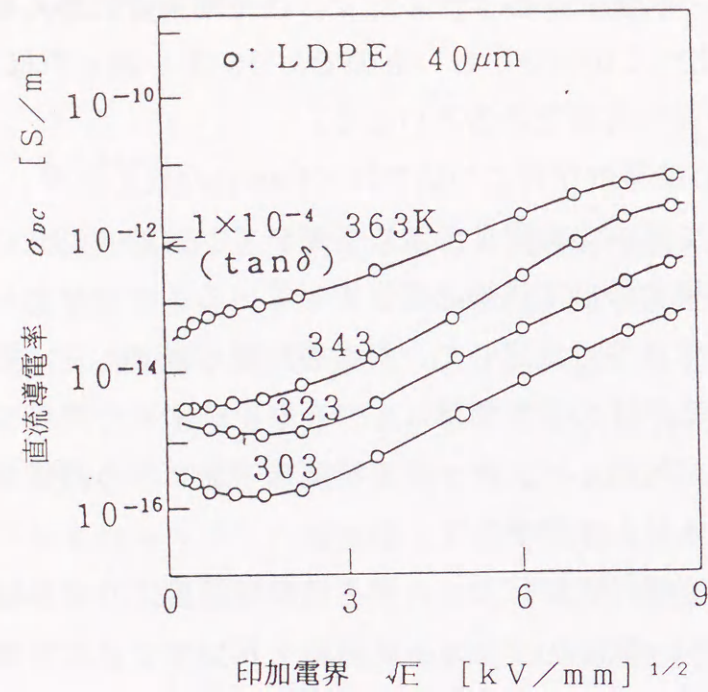


図3.21 直流導電率の電界依存性  
Fig.3.21. Electric field dependence of  $\sigma_{DC}$ .

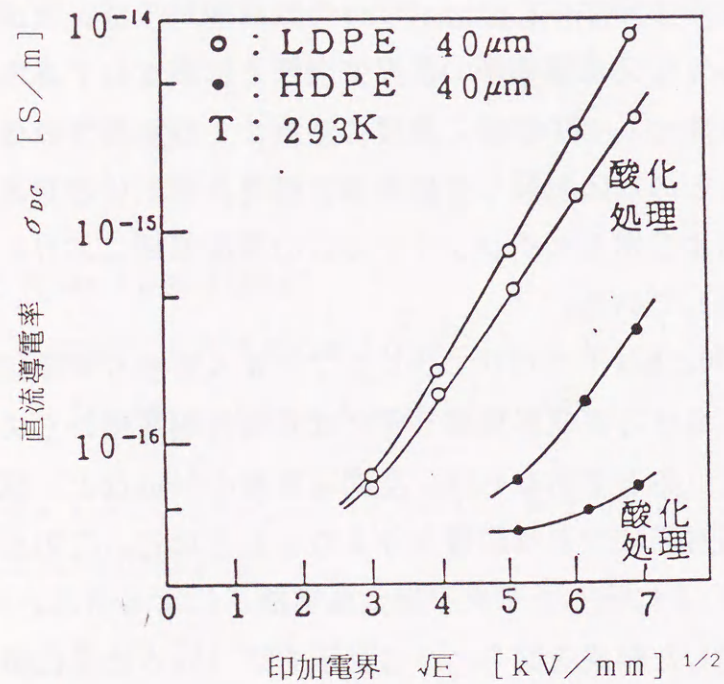


図3.22 直流導電率の電界依存性  
Fig.3.22. Electric field dependence of  $\sigma_{DC}$ .

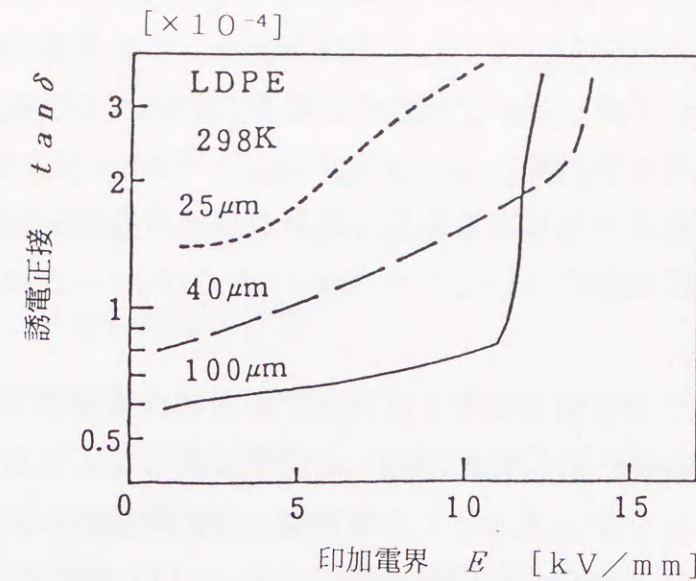


図3.23 挟み込み試料のtan δの電界依存性  
Fig.3.23. Electric field dependence of  $\tan \delta$ , without evaporation electrodes.

の接触部分の空気層の存在などが、損失の大きさに大きく影響していることを示唆している。なお、図3.23の高電界側における、電界の上昇にともなうtan δの急激な増加は試料・電極界面の空気層の存在による気中部分放電によるものである。このことは、誘電特性測定系と並列に部分放電検出系（日本計測器製造所：CD-5など）を接続することにより次式を用いて確認される。

$$W_{P.D.} = 2 q V_P n \quad (3.5)$$

$$W_{\tan \delta} = \frac{1}{2} \omega C V^2 \tan \delta \quad (3.6)$$

ここで、 $W_{P.D.}$ ：部分放電による電力損失、 $q$ ：放電電荷量、 $V_P$ ：試料にかかる電圧波高値、 $n$ ：単位時間あたりの放電回数、 $W_{\tan \delta}$ ：tan δによる電力損失、 $\omega$ ：印加電圧角周波数、 $C$ ：試料容量、 $V$ ：印加電圧実効値

挟み込み試料による測定結果は、電極と試料表面との密着性が測定 tan δ 値に影響していることを示している。すなわちtan δ<sub>0</sub>の中には、試料表面での空間電荷分極の形成などに関係した導電損失が、双極子による緩和損失とともにその主要な成分の一部として含まれている可能性を示唆している。

以上の考察から、フィルム状ポリエチレンの tan δの電界依存性には、次に示



す交流電界下に特有なバルク内キャリアの導電損失だけでなく、電極から注入されたキャリアによる導電損失も考慮する必要がある。この電極近傍で発生する損失は、無極性高分子の場合、バルク部分の誘電損失に比べて無視できない大きさとなる。また、この表面層の厚さは試料厚さによらずほぼ一定であるものと考えられる。フィルムを重ね合わせた挟み込み試料の厚さ依存性などにより、この表面層は金属電極との接触面においてより  $\tan \delta$  および  $\Delta \tan \delta$  の大きさに影響するものと考えられる。

Jonscher氏らは、彼らの提唱する修正プールフレンケル効果<sup>(10)(11)</sup>において、そのトラップ準位がエネルギー的にも空間的にも広範に存在しているとすれば、電界放出電流のプールフレンケルプロットの傾きは、その理論的な傾き ( $\beta_{PF}/kT$ ) より小さな傾きしか持たないことを説明可能であるとしている。この理論を用いれば、 $\Delta \tan \delta$  が試料温度にあまり依存しないという本章の実験結果を定性的に説明することが可能である。すなわち、彼らの提案している2章の図2.11に述べた交流電界印加に伴うジャッキングアップ効果により、ドナー準位からキャリアである電子は伝導帯近傍まで励起されるので、見かけの電子温度は非常に高くなる。もちろん、電界印加により電位障壁は下げられ、その結果、電子のドナーからの放出確率は増加し、電子は移動度もしくは励起電子密度を増す。これらが重畳して交流導電率  $\sigma_{AC}$  が増し、 $\tan \delta$  が増加するものと考えられる。

このモデルによると、極低温においてもトラップ準位の分布によっては低電界から交流電界特有の作用によってドナー準位より電子は伝導帯近傍まで励起されることが可能であり、液体窒素温度においても  $\Delta \tan \delta$  が発生するという結果を説明することが可能である。電子の見かけ上の温度を実効温度  $T'$  とすれば、 $\Delta \tan \delta$  に関するプールフレンケルプロットの傾きが非常に小さい理由を説明することができる。この事実は極低温領域における  $\tan \delta$  を検討する上で、充分留意しなければならない効果と考えられる。

実験式(3.3)に導入した  $\alpha$  の物理的な意味を検討する。Jonscher氏らのモデルにおけるドナー状態からの電子のジャッキングアップ効果には、伝導帯近傍の浅いトラップ準位を必ず介在させている。また、HDPEよりも試料非晶部の多いLDPEにおいて  $\alpha$  はより大きい。これらから、 $\alpha$  は非晶部および結晶部のトラップ準位密度<sup>(9)</sup> とそのエネルギー的な分布の様子に関係した係数であると推論される。空

間的にもエネルギー的にも多くトラップ準位が存在するほど、また、印加電界周波数が高いほどジャッキングアップされ易く、電子の実効温度は上昇し  $\tan \delta$  の電界依存性は小さくなるものと考えられる。また、1つの試料中の励起可能電子総数は一定であると考えられるため、図3.10において印加電界周波数が高いほど、低電界側の  $\tan \delta$  の値は大きくなるものと考えられる。

### 3.5.2 $\tan \delta$ の時間依存性

$\tan \delta$  が交流高電界の印加時間の経過にともない大きく減少していく  $\tan \delta$  の時間依存性は  $\tan \delta$  か  $\Delta \tan \delta$  のいずれかの成分または両者の成分が減少していくことを意味している。先述のOlshausen氏らも同様な  $\tan \delta$  の時間依存性を見いだしており、この現象をバルク中のキャリア密度の減少により説明している<sup>(7)</sup>。すなわち、プールフレンケル効果により増加したキャリア密度が、深いトラップ準位に捕獲されたり、電極に到達して消滅することによる。

図3.13に示した室温における実験結果は、この  $\Delta \tan \delta$  成分の減少によっても説明は可能であるが、図3.14に示した323Kにおける実験結果は  $\Delta \tan \delta$  成分が消失する効果だけでは説明が困難である。後者の場合には、 $\Delta \tan \delta$  成分の減少の他に  $\tan \delta$  自身の低下をも考えなければならない。このことに関しては酸化LDPE試料の  $\tan \delta$  の時間依存性や室温硬化エポキシ樹脂試料の時間依存性などからも検討を加えなければならない。室温における  $\tan \delta$  の時間依存性の詳細な測定結果から、これは誘電吸収の温度特性における変化を示唆するものであることが理解される。

また、図3.19の時間依存性に及ぼす印加電界の効果は電界の増加にともなって  $\tan \delta$  のピークが長時間側から短時間側へ移動する傾向を示している。この現象は空間電荷制限電流の特性と極めてよく似ており<sup>(9)</sup>、 $\tan \delta$  の時間依存性が注入電荷による空間電荷の形成に関連した現象を含む可能性を示唆する。この場合、空間電荷層の形成にともない、 $\tan \delta$  はまず上昇する。やがて、後続の電子注入はトラップされた試料表面層の空間電荷電界により抑えられる。一方、試料表面層における空間電荷分極として  $\tan \delta$  に寄与していたキャリアは次第に熱的または電界的により安定な深いトラップ準位へ捕獲されていく。従って、時間経過と共に損失成分は少なくなっていくとして定性的に説明は可能である。

以上、 $\tan \delta$ の時間依存性は低電界における $\tan \delta_0$ と電界印加による $\Delta \tan \delta$ の両者の減少を考慮する必要があることになる。特に $\tan \delta_0$ の減少に関してはこれに主なる寄与をしていると推測されるカルボニル基などの双極子分極または、試料表面層の空間電荷層による分極などの誘電吸収現象が商用周波数領域において変化することを意味している。熱的作用もしくは高電界の印加により生じたキャリアの移動が、界面での分極あるいは試料中の双極子の配向過程に影響を与えたことも考えられ、低電界  $\tan \delta$ の周波数特性などの測定を加味して今後さらに検討を行う必要がある。さらに、高電界領域において  $\tan \delta$ が電荷印加時間の経過と共に減少することは工学的見地からも興味深いものであり、高電界電気絶縁技術への応用も期待できる。なお、この $\tan \delta$ の時間依存性に関しては第7章にて、その数値解析結果と共に詳述する。

### 3.5.3 試料酸化の誘電特性への影響

本実験において用いたポリエチレンフィルムのカルボニル基の存在をFTIRにより解析すると、図3.24に見られるように、 $1716\text{cm}^{-1}$ 付近に未酸化試料にもわずかではあるが吸収が確認できる。さて、この試料酸化により双極子であるカルボニル基の導入は試料表面層から進行していき、試料中の双極子密度は試料の表面層側でより高いと考えられる。この酸化試料を含めたLDPEフィルムの  $\tan \delta$ の電界依存性を詳細に観測してみると、室温領域においては、印加電界の上昇と共に $\tan \delta$ は緩やかに増加していく。この $\Delta \tan \delta$ の大きさは挟み込み試料においては、試料厚さの低下と共により顕著となる。また図3.20などより、試料酸化は $\tan \delta_0$ の大きさには大きく関与するものの、 $\Delta \tan \delta$ には大きな変化はなく、ほぼ一定である。従って、カルボニル基は双極子の誘電緩和損失としてのみ、室温領域における交流損失に関与するものと考えられる。

一方、カルボニル基が  $\tan \delta$ の電界依存性を増加させる機構としては、交流電界下に特有な修正プールフレネル効果のジャッキングアップに関係したトラップ準位として作用する場合と、第5, 6章に述べる高温高電界領域における直流電界下と同様な導電損失に寄与する準位となる場合が考えられる。低密度ポリエチレン中のカルボニル基がトラップとして作用することは既に指摘されており<sup>9)</sup>、その密度や印加電界の大きさなどにより、電極から注入されたキャリアの捕獲中

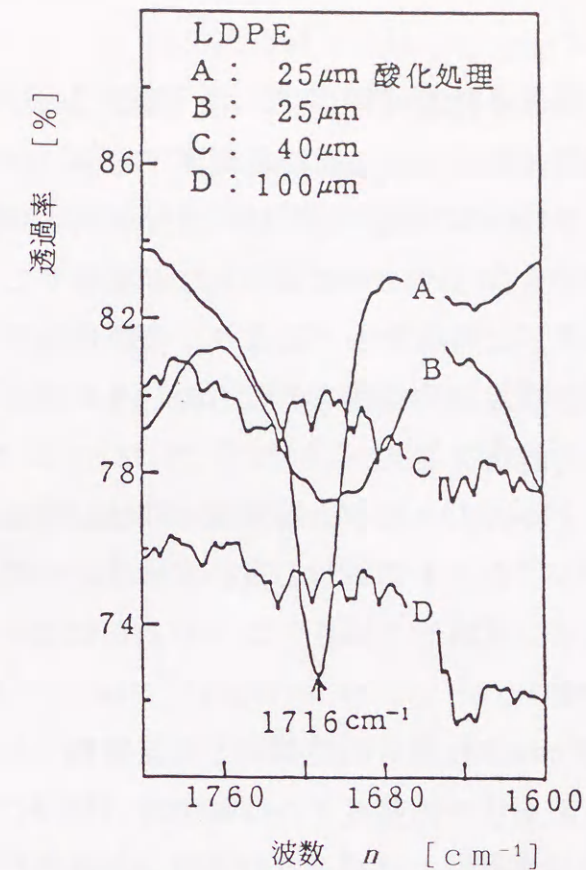


図3.24 LDPE試料の赤外吸収  
Fig.3.24. FTIR spectroscopes of LDPE.

心となったり、逆に一種のホッピング準位として作用することになる。ところが図3.22の酸化LDPE試料の室温における直流導電率が、未酸化試料よりも小さいことから示唆されるように、カルボニル基は双極子の緩和損失として $\tan \delta_0$ の大きさには関与するものの、高温高電界領域になるまで修正プールフレネル効果のキャリアの伝導に関係した準位となるとは考えられない。より高温高電界領域では、酸化LDPE試料の導電率は急増することが報告されており<sup>9)</sup>、この様な領域ではもちろん導電損失を担うキャリアの移動に寄与するものと考えられる。

従って、室温領域における無極性高分子材料の高電界誘電特性へのカルボニル基の寄与としては、その双極子緩和による $\tan \delta_0$ の増加のみを考えることができる。言い換えれば、この領域においてはカルボニル基がトラップとして、また、電荷の供給源として作用することに基づいた損失は非常に小さく、試料の  $\tan \delta$ の測定結果には影響しないと考えられる。

## 3.6 まとめ

ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性について、主に  $\tan \delta$  に注目して測定を行った。その結果、商用周波数における交流高電界下での  $\tan \delta$  は、電界依存性（印加電界上昇にともなう  $\tan \delta$  の増加： $\Delta \tan \delta$  成分）および時間依存性（交流高電界印加時間の経過にともなう  $\tan \delta$  の減少）などを示すことが見いだされた。これらの現象は交流電界下に特有なものであり、その損失発生機構は誘電緩和損失の変化と共に交流的な導電損失機構を含むものと考えられる。各々の依存性に対して次のような定性的解釈を加えた。

(1) ポリエチレンフィルムの  $\tan \delta$  の電界依存性は試料温度によりあまり変化せず、プールフレンケルプロットに対して良い直線性を示す。このグラフの傾きはプールフレンケル効果の理論的な傾きと比べるとかなり小さなものであり、試料の結晶化度により変化する。

電界依存性の発生機構はJonscher氏らの提案する交流電界下に特有な修正プールフレンケル効果により、キャリアの密度または移動度の増加に起因する導電損失成分の増加として、また、電荷注入に伴う空間電荷形成過程に起因する損失成分の増加として説明される。

(2)  $\tan \delta$  の時間依存性は試料温度が高いほどまた、印加電界が大きいほどより短時間で終了する傾向を示す。HDPEとLDPEとを比べると、結晶化度の低い後者においてより顕著な時間的減少が観測される。

時間依存性による  $\tan \delta$  の減少の機構としては、次の二つの機構が示唆される。一つはキャリアの熱的または電界的に安定な準位への遷移にともなう  $\Delta \tan \delta$  成分の減少であり、他の一つは誘電吸収の温度特性ピークの移動を意味する  $\tan \delta$  成分の変化である。この  $\tan \delta$  の時間依存性については、その数値解析結果をもとに第7章に詳述する。

## 3.7 参考文献

- (1) S.Saito & T.Nakajima : "Dielectric Study of Oxidized Polyethylene", J. Polymer Sci., 36, pp.533-536 (1959)
- (2) W.G.Oaks and D.W.Robinson : "Dynamic Electrical and Mechanical

- Properties of Polythene Over a Wide Temperature Range", J.Polymer Sci., 14, pp.505-507 (1954)
- (3) 岡本 : 「電気絶縁用高分子の誘電的性質」, 高分子, 10, p.674- (昭和36)
  - (4) R.Bartnikas : "Dielectric Losses in Solid-Liquid Insulating Systems Part I", IEEE Trans. Elect. Insulation, EI-5, p.113- (1970)
  - (5) D.G.Shaw : "AC Conduction in Impregnated Polymer Insulating Materials", ibid., EI-10, p.62- (1975)
  - (6) T.Umemura, T.Suzuki and T.Kashiwazaki : "Dielectric Behavior of Solid/Liquid Insulation System", ibid., EI-17, (4), p.267- (1982)
  - (7) R.Von.Olshausen and G.Sachs : "AC Loss and DC Conduction Mechanisms in Polyethylene under High Electric Fields", IEE Proc., 128, Pt. A, (3), pp.183-192 (1981)
  - (8) E.B.Forsyth, et al. : "Progress in the Development of Gas-Impregnated Lapped Plastic Film Insulation", IEEE Trans. Power Apparatus Syst., PAS-97, pp.734-737 (1978)
  - (9) T.Mizutani, T.Tsukahara and M.Ieda : "The Effects of Oxidation on the Electrical Conduction of Polyethylene", J. Phys. D :Appl. Phys., 13, pp.1673-1679 (1980)
  - (10) A.K.Jonscher : "Energy Losses in Hopping Conduction at High Electric Fields", J.Phys.C : Solid St.Phys., 4, pp1331-1340 (1971)
  - (11) A.K.Jonscher and C.K.Loh : "Poole-Frenkel Conduction in High Alternating Electric Fields",; J.Phys.C : Solid St. Phys., 4, pp.1341-1347 (1971)
  - (12) A.K.Jonscher and A.A.Ansari : Philosophical Magazine, 23, pp.205-223 (1971)
  - (13) 幸田成康 : 「金属物理学序論」, コロナ社 (昭和39年)
  - (14) 所 哲郎、清水秀己、長尾雅行、小嶋正光 : 電気学会論文誌A 105巻, 9号, pp.463-470 (1985)
  - (15) T.Tokoro, M.Nagao and M.Kosaki : "High-Field Dielectric Dissipation Property in Low-Density Polyethylene Film", J.J.A.P. Vol.28, No.3,

pp.423-428 (1989)

(16) 遠山和之、所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：電気学会論文誌A 109巻，  
7号，pp.311-317 (1989)

## 第4章 極低温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性

## 4.1 まえがき

近年、大都市部などにおける電力安定供給技術の一つとして、極低温電力ケーブルなどの大電力地中送電技術の開発が望まれている。すなわち、省エネルギー・省スペースを進めた、より高電界下での高密度なエネルギー輸送が検討されている<sup>(1)</sup>。このような観点から、その絶縁材料として有望視されている無極性高分子材料などの極低温領域を含めた広い温度範囲にわたる誘電特性、特にその損失を与える係数である誘電正接  $\tan \delta$  の高電界下での挙動を調べることは重要な課題となってきた。しかしながら、これらの極低温における誘電特性に関しては、比較的低電界における研究がブリッジ法<sup>(2)(3)</sup>・熱量計測法<sup>(4)(5)(6)</sup>などで行われている程度で、その測定の困難さなどから、なお不明な点も多く残されている。

本章では、ポリエチレン (PE) およびポリプロピレン (PP) フィルムを試料として、これらの誘電損失係数を与える物性量  $\tan \delta$  について、その液体窒素温度から液体ヘリウム温度までの極低温領域における高電界下での振舞いを実験的に詳細に追求した。その結果、今回用いた試料および電極形状に対して、極低温領域においても、交流印加電界の上昇に伴う  $\tan \delta$  の変化 ( $\tan \delta$  の電界依存性) が観測された。また、その変化の様子は、前章の室温以上での  $\tan \delta$  の振舞いと異なった面も含んでおり、これらの特性の違いについても検討した。

## 4.2 試料および実験方法

## 4.2.1 試料

試料としては、主に公称厚さ40 $\mu$ mの低密度ポリエチレンフィルム (LDPE, 100 $\mu$ n LK-30:密度0.918g/cm<sup>3</sup>)、公称厚さ40 $\mu$ mの高密度ポリエチレンフィルム (HDPE, 100 $\mu$ n PY-40:密度0.946g/cm<sup>3</sup>)、および、二軸延伸ポリプロピレンフィルム (BOPP: 100 $\mu$ n:密度0.913g/cm<sup>3</sup>) を用いた。これらに Au を真空蒸着することにより平行平板同心円状の従来電極系を形成し試料とした。室温および液体ヘリウム温度での高電界領域までの測定では特に、エポキシ樹脂 (アデカレジ EP-4100 + アデ

カハードナーEH-531:100部+60部)で試料全体をモールドすることにより高電界までの測定を可能にした。また、極性基の存在が極低温領域における高電界誘電特性にどのような影響を及ぼすかを検討するため、上記試料をオゾナイザーによりオゾン酸化させたものも試料とした。試料の作製方法などは前章までと同様である。

4.2.2 実験方法

極低温領域における高電界誘電特性の測定に対して、液体窒素温度での測定の一部は試料を徐冷後、直接液体窒素中に含浸する事により行った。また、液体ヘリウム温度における測定は図4.1に示すクライオスタットに試料を挿入し、外側デュアを液体窒素(LN<sub>2</sub>)で予冷して内側デュアに液体ヘリウム(LHe)を注入することにより行った。

誘電損失係数  $\tan \delta$  および試料容量  $C$  の高電界領域での測定は主に、前章までと同様、電流比較型のブリッジ(CCB:CURRENT COMPARATOR BRIDGE, 双信電機1210-A)にて行った。その測定原理図を図4.2に示す。標準コンデンサ  $C_s$  で決定された電流  $I_s$  を位相調整回路  $C_b$  で分流させた後の電流  $I_{s1}$  と、試料  $C_x$  に流れる電流  $I_x$  とを変成器で比較し、両者の位相角 ( $\tan \delta$ ) とその大きさ ( $C$ ) の同調を取るものである。この方法は熱量計測法と比べて多少感度は落ちるが、より広範囲な温度領域において短時間での測定が可能であり、各種依存性を調べる際に測定時間による履歴を比較的受けにくいという利点を有している<sup>(3)(7)</sup>。

なお、低電界での周波数特性などの測定には、2.7.2に示したキャパシタンスブリッジを用いて行った。

4.3 実験結果<sup>(8)</sup>

4.3.1 液体窒素中含浸試料の電界依存性

モールドを施していない未酸化及び120分酸化LDPE試料の液体窒素温度における  $\tan \delta$  の電界依存性を図4.3に示す。この図には参考までに室温領域におけるエポキシ樹脂モールド試料の誘電特性も並記してある。試料酸化により極性基(カルボニル基, C=O)が試料中に形成されているため、室温領域では酸化試料の

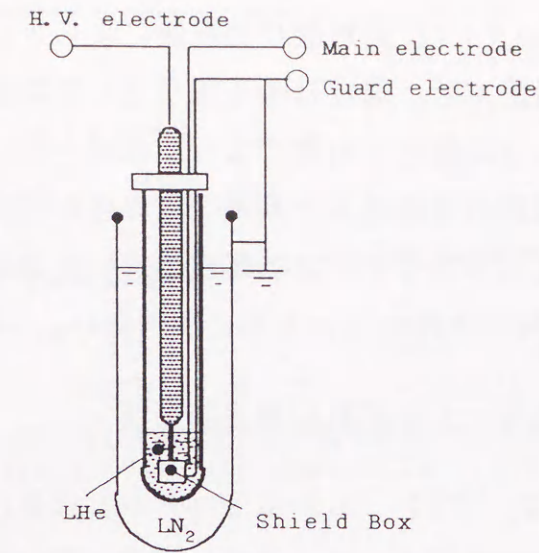


図4.1 液体ヘリウム温度用クライオスタット  
Fig.4.1. Cryostat for L-He temperature.

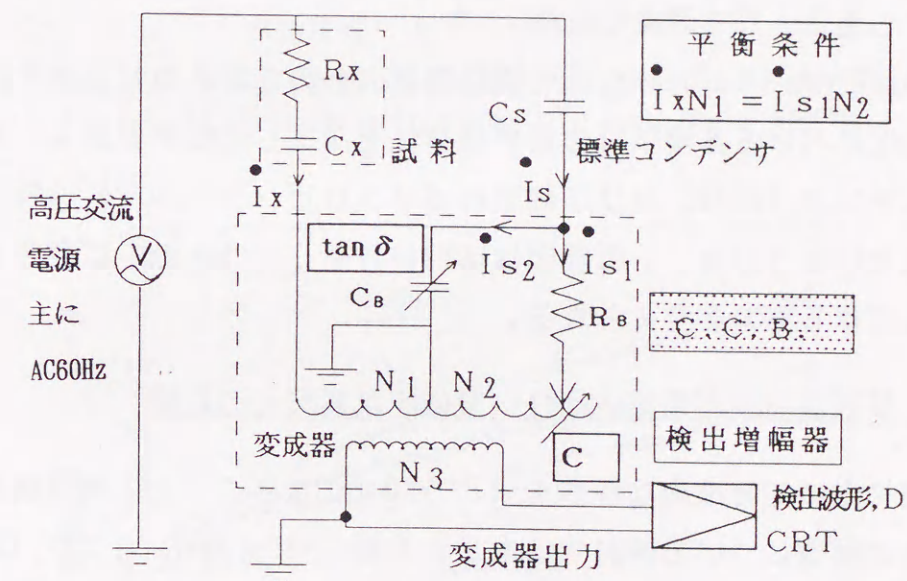


図4.2 CCB測定原理図  
Fig.4.2. Measuring system.

$\tan \delta$  の低電界での値 ( $\tan \delta_0$ ) が大きく増加しているのが分かる。しかしながら、その電界依存性 ( $\Delta \tan \delta$ ) は 試料酸化の有無によらずほぼ同様な上昇を示している。一方液体窒素温度では、極性基の双極子としての振舞いは凍結されてしまうため、 $\tan \delta_0$  の値は試料酸化の有無によらずほぼ一定となる。

エポキシ樹脂モールド試料の室温領域と同様な電界依存性の傾向は、液体窒素温度に於いても大まかには成り立つが、この温度に於いては未酸化試料の電界依存性のみが10kV/mm付近で極小を持つことが特に興味深い。

4.3.2 エポキシ樹脂モールド試料の電界依存性

室温 (298K)、LN<sub>2</sub>温度 (77K)、LHe温度 (4.2K) におけるエポキシ樹脂モールドLDPE試料の電界依存性を図4.4に示す。電界 20kV/mm以上で、LHe温度を含めて、これら3者の電界印加に伴う  $\tan \delta$  の増加分  $\Delta \tan \delta$  は類似の傾向を示している。このことは電界印加に伴う  $\tan \delta$  の増加機構が極低温領域においても今までと同様に存在する可能性を示唆している。一方、LHe温度での結果のみは、前述のLN<sub>2</sub>温度でのモールド無し試料の誘電特性と同様な10kV/mm付近での極小を示している。この電界依存性における極小の存在は、超電導ケーブルの設計電界の観点からも注目される現象である。

この極小の存在が、4.2Kという極低温に特有のものであるかどうかを検討するため、LHe温度における各種試料の電界依存性を測定した結果を図4.5に示す。高密度ポリエチレン (HDPE) 及び二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) の特性には極小は確認されないことから、この要因はLDPE自身もしくはその中に存在する不純物等に関係しているものと考えられる。

4.3.3 極低温領域の電界依存性に及ぼす試料酸化の影響

電界依存性において特徴的な特性を示したLDPEについて、その電界依存性に及ぼす試料酸化の影響について検討するため、未酸化・60分酸化・および、120分酸化LDPE試料の4.2Kにおける  $\tan \delta$  の電界依存性を測定した結果を図4.6に示す。この結果より、酸化試料は4.4.1で述べた酸化モールド無し試料の場合と同様、極低温においてもその  $\tan \delta$  は印加電界上昇とともに増加するのみであり、極小は示さないことが分る。

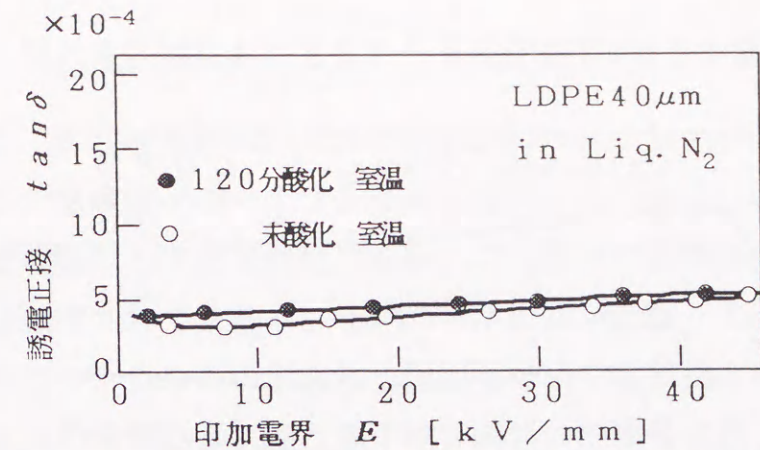


図4.3 酸化及び未酸化モールドなし試料の  $\tan \delta$  の電界依存性  
Fig.4.3. Electric field dependence of  $\tan \delta$ , without epoxy molding.

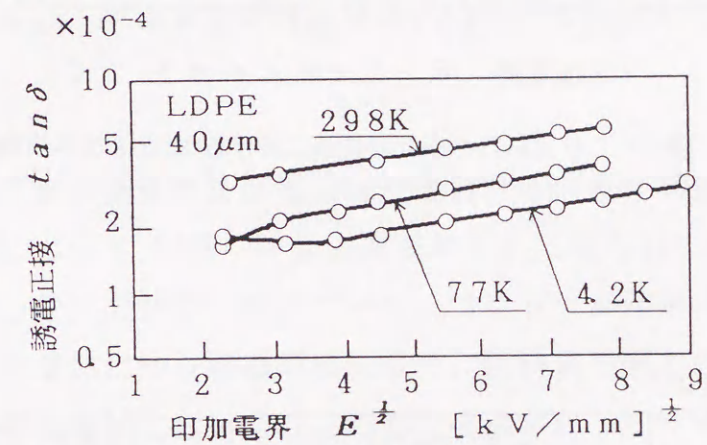


図4.4 モールド試料の極低温領域における  $\tan \delta$  の電界依存性  
Fig.4.4. Electric field dependence of  $\tan \delta$ , molded sample.

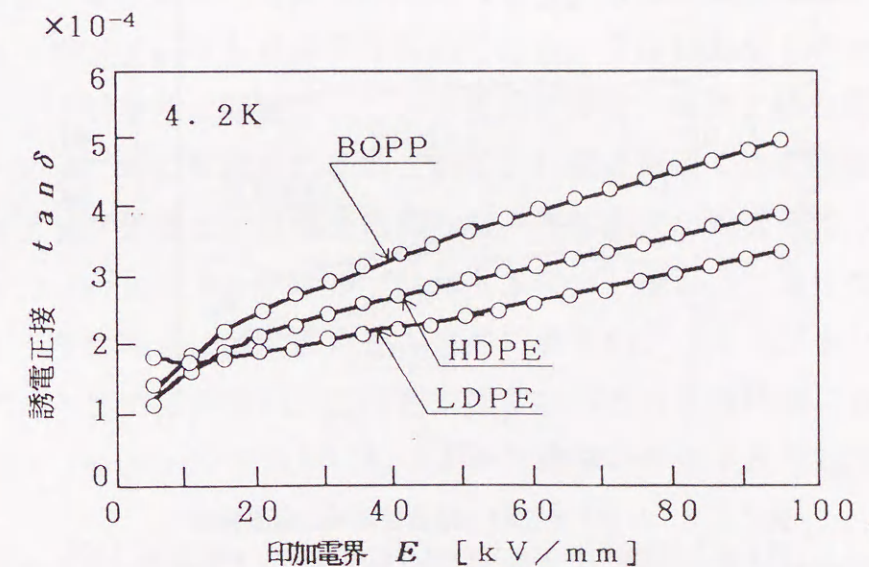


図4.5 各種試料の極低温領域における  $\tan \delta$  の電界依存性  
Fig.4.5. Electric field dependence of  $\tan \delta$  at low temperature.

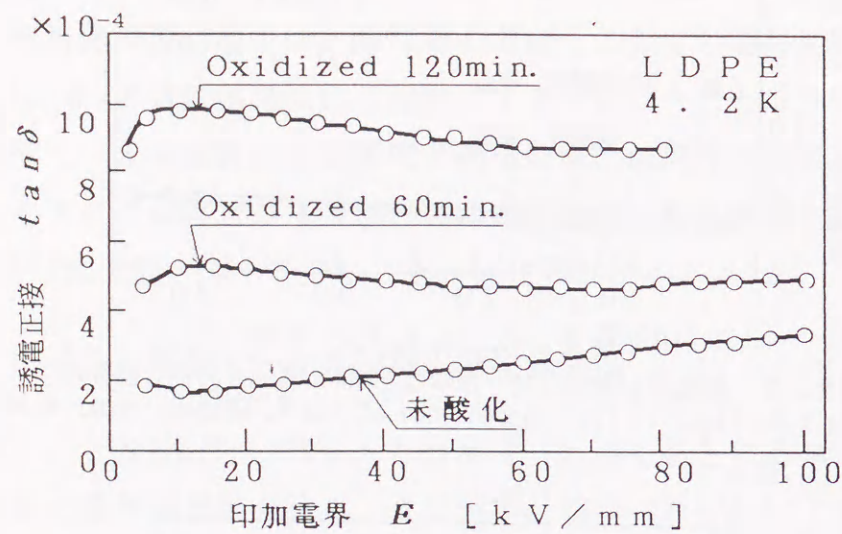


図4.6 酸化LDPE試料の極低温領域に於けるtanδの電界依存性  
Fig.4.6. Electric field dependence of tanδ of oxidized LDPE.

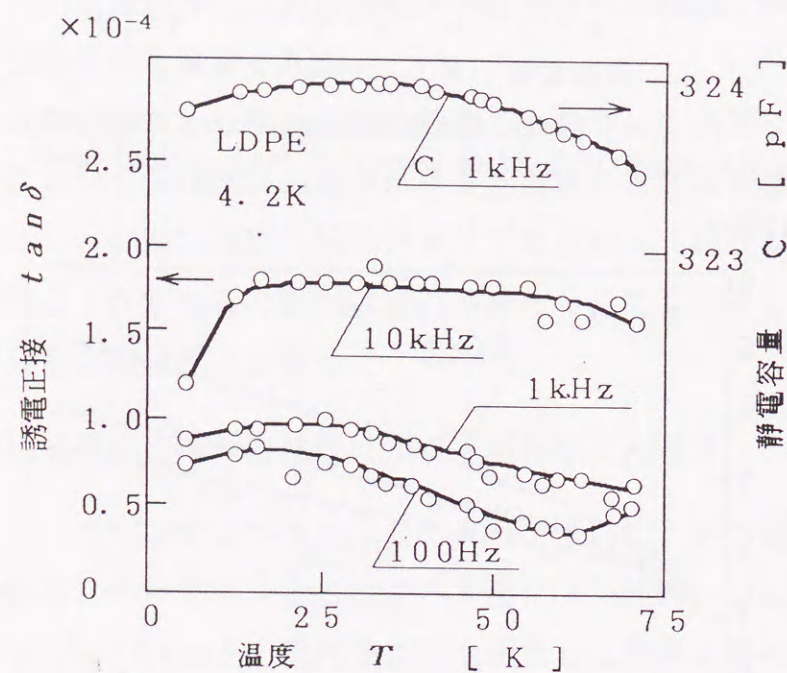


図4.7 LDPE試料の極低温領域の温度特性  
Fig.4.7. Temperature variation of tanδ and C of LDPE.

4.3.4 極低温領域におけるLDPEの低電界tanδの温度特性

図4.7に、4.2Kから77KまでのLDPEの低電界tanδおよび静電容量の温度特性を示す。ここで温度はゲルマニウム抵抗温度計により測定した。この結果より、20K付近に誘電吸収の存在が確認される。この領域に誘電吸収が存在するという報告は他には確認されておらず、4.4.1から4.4.3との関連において、試料の電極界面準位や、何らかの不純物に起因している可能性も示唆される。静電容量の30K以上での温度上昇に伴う低下は、試料の熱膨張に伴うフィルム厚さの増加と対応していると考えられる。また、極低温側ではCのみならずtanδも増加しており、上述の不純物および界面準位との関係を示唆した報告もある。

4.4 考察

前章では、LN<sub>2</sub>温度および室温以上における無極性高分子電気絶縁材料の高電界誘電特性について、LDPEフィルムを試料として報告してきており、そのtanδの電界依存性の発生機構は、修正プール・フレンケル効果による電荷担体密度あるいは移動度の増加に伴う導電的損失成分、試料表面層での分極に伴う損失成分、および、特に高温領域においてはこれらに直流電界下と同様な導電損失機構が重畳されてくることを示してきた。ここで言う修正プール・フレンケルモデルは、トラップ準位がエネルギー的にも空間的にも多数存在する物質に対して、交流電界下でのホッピング伝導を考慮するものである。すなわち、ドナーあるいはドナー近傍のトラップ準位に捕獲されている電荷担体は、電界の極性反転によりジャッキング・アップ的に励起される。これにより伝導帯近くまで励起された電荷担体は、ホッピング伝導により電流に寄与し、導電損失の増加を導く。

図4.4のプール・フレンケルプロットは20kV/mm以上で良好な直線性を示しており、かつその傾きは温度依存性を含めて通常のプール・フレンケル効果による理論値に比べ極めて小さい。この結果は、4.2Kという極低温においても前述の修正プール・フレンケルモデルに基づく損失過程が存在する可能性を示唆している。

次に、未酸化LDPE試料の極低温領域で観測された電界依存性の極小の存在に関しては、試料中の添加不純物によるガルトン効果的な振舞いの可能性が一般には

指摘されている。しかしながらもう一つの可能性として、電界依存性に寄与する電荷担体の発生起源が外因性であるとすれば、極低温領域におけるショットキー注入を考慮する必要がある。すなわち、たとえ極小を有する試料及び測定条件においても高電界側においては  $\tan \delta$  の電界依存性の上昇が観測されることから、修正プールの・フレンケル効果で、この小さな電界依存性の傾きを説明するために特性温度  $T_0$  を考慮したのと同様に、この特性温度がショットキー注入に対しても適用されるとする可能性である。このことは、モールドの有無により極小の現われる温度領域が77Kから4.2Kと変化することからも示唆される。

さて、ここでショットキー注入に、実験結果に修正プールの・フレンケル効果を適用するなどして得られた数値を用いて、その注入電流が  $\tan \delta$  の電界依存性にどの様に影響するかを考察してみる。

ショットキー注入の式が、

$$J_s = J_0 \exp(\beta \sqrt{E} / k T_0) \quad (4.1)$$

で与えられるとすると、その  $\tan \delta$  への寄与は、

$$\begin{aligned} \tan \delta &= \tan \delta_0 + \Delta \tan \delta \\ &= \tan \delta_0 + (\Delta \tan \delta (\text{修正PF}) + \sqrt{J_s} / \omega C E) \end{aligned} \quad (4.2)$$

となる。ここで第三項が交流電界下におけるショットキー電流の実効値  $\sqrt{J_s}$  の、 $\tan \delta$  への寄与を表すものである。この第三項のみを  $\tan \delta$  の電界依存性としてグラフに表したのが図4.8である。ショットキー電流を考慮にいたした  $\tan \delta$  の電界依存性は極小を有する可能性があることが示唆される。極低温領域においては、試料中に含まれる不純物などは電荷担体として伝導に寄与するよりもむしろ、電子性伝導のホッピング中心としてや、ここに述べたショットキー注入の準位として誘電率  $\epsilon$  および伝導損失係数  $\tan \delta$  に関係するものと考えられる。また、このような  $\tan \delta$  の電界依存性における極小の存在は、第2章の図2.13に示した、ショットキー注入を考慮した  $\tan \delta$  の数値解析結果でも得られている。

次に、極低温領域における試料酸化の誘電特性への影響について考えると、試料酸化により室温以上での誘電特性と同様に  $\tan \delta$  の電界依存性の低電界での値

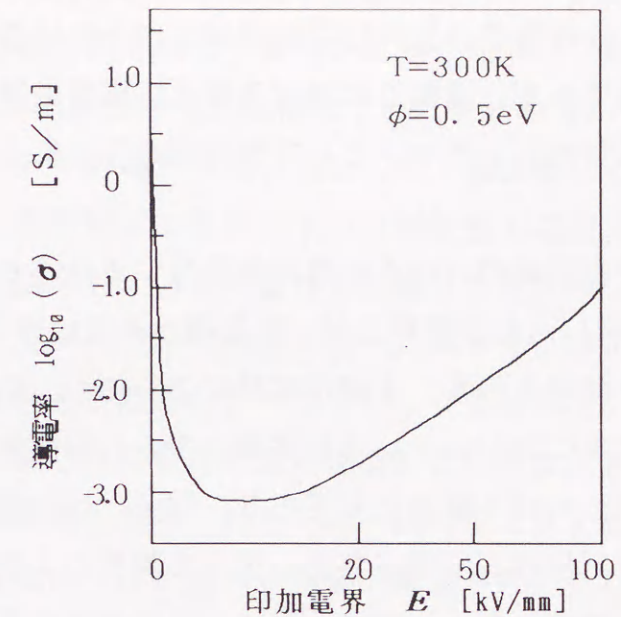


図4.8 ショットキー注入電流のプールの・フレンケルプロット  
Fig.4.8. Poole-Frenkel plot of schottky current.

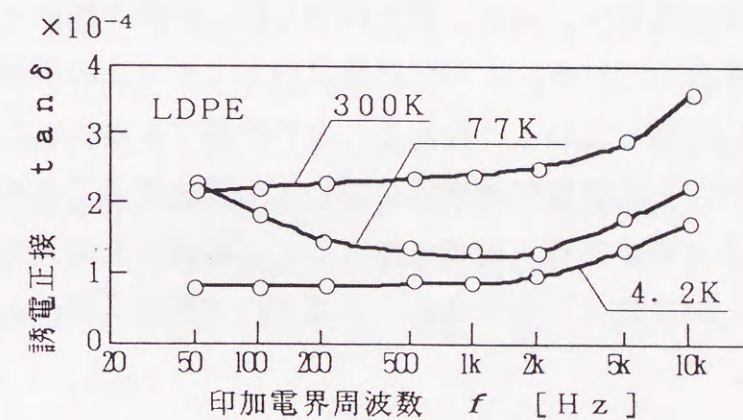


図4.9 極低温における  $\tan \delta$  の低電界周波数特性  
Fig.4.9. Frequency dependence of  $\tan \delta$  at low temperature.



( $\tan \delta_0$ )の増加と、電界依存性( $\Delta \tan \delta$ )の存在が確認される。これらの傾向は室温以上における試料酸化の影響と同様であるが、室温以上では酸化により生成されたカルボニル基の配向分極に伴う損失が $\tan \delta_0$ の主原因であるのに対して、L He温度においては双極子の配向は完全に凍結されていると考えられるため、この機構では説明困難である。極低温における酸化の影響に対する一つの考え方として、カルボニル基が浅いトラップとして作用することによる導電損失の増加も考えられる。<sup>(9)</sup>

次に、図4.6の酸化試料の $\tan \delta$ の電界依存性に着目すると、低電界側にて著しい $\tan \delta$ の増加を示し、ある電界でピークを持った後に緩やかに減少し、その後再度増加するという傾向を示す。未酸化試料においても、図4.9に示す低電界周波数特性の測定結果は25V/mmという低電界にて、L He温度、周波数60Hz付近で $0.8 \times 10^{-5}$ という低い $\tan \delta$ 値を示しており、図4.6の測定電界範囲より低電界側でピークを持つ可能性が示唆される。従って酸化により極低温側のピークが強調されている可能性がある。また、図4.6の測定結果は電界上昇時のものである。これは、その後連続して行った電界下降時の測定結果と良好な値の一致を示している。したがって極低温領域における電界依存性には、室温以上かつ高電界で見られた、注入電荷による空間電荷の形成などの過渡的な要因による不可逆的な損失成分は含まれないと推測される。

L He温度における誘電損失に関する論文の多くは、損失の起原として試料中に含まれる不純物を考慮している。本実験結果に対しても、この不純物による損失が試料の誘電特性に影響していると考えることが可能である。また、試料を酸化処理することにより、その特性が極低温においても変化することから、酸化の効果も十分に考慮する必要がある。その一つとして、前述したカルボニル基(C=O)による効果の他に、酸化により生成された結晶中の水酸基(OH)の影響を指摘している報告もある。<sup>(7)</sup>

#### 4.5 まとめ

本論文では前章までに、無極性高分子フィルムの $\tan \delta$ に電界依存性や時間依存性が観測されることを報告し、これらに対する原因の究明を試みてきている。本章では更に、L He温度における高電界誘電特性を測定した結果、低密度ポリエ

チレンが10kV/mm付近で $\tan \delta$ の極小を示すという興味深い結果が得られた。また、酸化処理を施した低密度ポリエチレンの電界依存性には、ピークが存在することが示され、未酸化試料においてもより低電界側でピークを持つ可能性が示唆された。以下、本章の測定測定により推測される、極低温における無極性高分子フィルムの $\tan \delta$ の電界依存性の発生機構についてまとめる。

(1) 20kV/mm以上の電界領域においては、極低温にても修正プール・フレンケル効果に基づく電荷担体の密度あるいは移動度の増加による導電損失の増加が、電界依存性に関与している可能性が示唆された。

(2) 4.2KでLDPEが示す $\tan \delta$ の極小に関して、酸化試料・未酸化試料の両者とも、電界上昇時と下降時とがヒステリシスを示さないことから、この損失機構には注入電荷による空間電荷形成等過渡的な成分はあまり含まれないことが示唆された。この損失発生機構に対しては、試料中に含まれる不純物の影響と、ショットキー注入電流の $\tan \delta$ 値への影響の両者が考えられるが、なお検討を進める必要がある。

#### 4.6 参考文献

- (1) 堀井憲爾、小嶋正光：「科学研究費 $\text{エネルギー}$ -特別昭和58年度研究成果報告」, pp.7~13 (1984)
- (2) O.Heybey and F.H.Muller : "Dielectric relaxation of polyethylene below 4°K", Prog. Colloid and Poly. Sci., 251, pp.383-393 (1973)
- (3) M.J.Chant : "Dielectric properties of some insulating materials over the temperature range 4.2-300°K", Cryogenics 7, p.351- (1967)
- (4) P.S.Vincett : "Calorimetric measurement of very low dielectric loss at low temperatures", Brit. J. Appl. Phys. (J.Phys.D), SER.2, Vol.2, pp.699-710 (1969)
- (5) R.A.Thomas and C.N.King : "Low-temperature dielectric loss in polyethylene", Appl. Phys. Letters, Vol.26, No.7, pp.406-408 (1975)
- (6) J.le G.Gilchrist : "Low-temperature dielectric loss due to antioxidants in polyethylene", Cryogenics, pp.281-284 (1979)
- (7) J.le G.Gilchrist : "Low-temperature dielectric loss spectra of

polyolefins”, IEE PROC. 128-A (No.3) pp.146-152 (1981)

- (8) 所 哲郎、橘 誠、長尾雅行、小嶋正光：「極低温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性」，第18回電気絶縁材料シンポジウム，II-2 (1985)
- (9) T.Mizutani, T.Tsukahara and M.Ieda : "The Effects of Oxidation on the Electrical Conduction of Polyethylene", J. Phys. D :Appl. Phys., 13, pp.1673-1679 (1980)

## 第5章 高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性

## 5.1 まえがき

今日、ポリエチレンやポリプロピレンなどの無極性高分子は、電力ケーブルや電力用コンデンサ等の絶縁または誘電材料として広く使用されている。これらの材料は一般に交流電界下で用いられることが多く、その使用電界はますます高電界へと向かっている。また、その実使用温度は多くの場合室温以上であり、場合によっては絶縁材料の融点近くに達することもある。従って、これらの高温高電界領域における誘電特性の研究、特にその誘電損失機構の解明は重要な問題となりつつある。

前章までには、無極性高分子であるポリエチレンのフィルム状試料を主な対象として、その液体ヘリウム温度を含む極低温領域から室温領域に至る、高電界誘電特性に関する研究結果を述べてきた。これらの誘電損失は一般に非常に小さく、高電界印加時の部分放電発生等の外的要因による測定値への影響は、極力排除されなければならない。その一つの解決方法として、試料にエポキシ樹脂モールドを施すことにより、高電界  $\tan \delta$  の温度特性、電界依存性および時間依存性などを測定してきた<sup>(1)(2)</sup>。これらの結果より高電界領域の誘電損失機構を検討した結果、 $\tan \delta$  は低電界での  $\tan \delta$  の大きさを決定する成分  $\tan \delta_0$  と、その電界依存性を表す成分  $\Delta \tan \delta$  とに分離できることが明かとなった。前者は主に酸化などにより試料中に含まれる双極子の配向分極を含めた、分極遅れに関係した成分である。また後者は比較的緩やかな電界依存性を示す成分であり、室温近傍までの試料温度に対して、その電界依存性の傾きは大きく変化しない。この損失増加機構は主に修正プールフレンケル則に従う。直流電界印加時の導電率の測定結果との比較により、これは交流電界下特有な損失機構であることが示唆された<sup>(1)</sup>。

一方、高温高電界側では、直流導電率の温度特性と電界依存性の測定結果より、低電界領域や室温付近までの高電界領域では比較的小さな値であった誘電損失に対しても、この直流導電率の高温高電界下における急増に対応して、交流損失の増加が懸念された。すなわち、 $\tan \delta_0$  および  $\Delta \tan \delta$  に、電界と温度に対して非常に大きな依存性を有する、キャリアの移動に関係した導電損失が重畳されてく

ることが予想された<sup>(1)</sup>。

しかしながらその後、従来の試料形状では試料モールド温度以上の高温領域では、モールド用エポキシ樹脂の  $\tan \delta$  が顕著に増大したときに、その影響によって  $\tan \delta$  の測定値が見かけ上大きくなる場合があることが見いだされた。そこで、このことの原因である主電極端部の電界の乱れを緩和し、エポキシ樹脂の影響を受けない電極構造（新電極系）の開発を行った。これにより材料固有の高電界誘電特性の測定が高温領域まで可能となった<sup>(2)</sup>。

本章はこの新電極系を用いて、二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)フィルムの高電界誘電特性の測定を室温以上の高温領域で行なった結果について述べたものである。まず、高温高電界領域におけるBOPPフィルムの誘電損失の電界依存性を、試料温度と印加電界周波数をパラメータとして正確に測定した。そして、印加電界の時間的变化 ( $dE/dt$ ) に関係した 交流電界下特有な損失と、印加電界の大きさ ( $E$ ) に関係した直流電界下と同様な導電損失との分離を試みることにより、その損失発生機構を検討している。

## 5.2 試料

本研究で使用した試料は、二軸延伸ポリプロピレン (BOPP: トレファン、東レ製) フィルムである。この公称厚さ、密度、結晶化度を表5.1に示す。

表5.1 試料  
Table 5.1. Sample.

試料	BOPP
公称厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	18
密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0.913
結晶化度 [%]	60

これに金を真空蒸着することにより平行平板同心円状電極系（従来電極系）を形成し、さらにガードフィルムによる主電極端部処理を施した新電極系を採用した<sup>(3)</sup>。主電極部面積は  $532\text{mm}^2$  ( $26\text{mm}\phi$ ) である。導電性ペーストによりリード線を取り出した後、 $120^\circ\text{C}$  で24時間の真空脱気を施した。その後、高電界下での気中部分放電抑制のため試料全体を室温硬化型のエポキシ樹脂（アデカレジ EP-4100

+アデカハードナー EH-531: 100部+60部) でモールドすることにより高電界までの誘電特性の測定を可能にした。試料形状を図5.1に示す。モールド用エポキシ樹脂の硬化は、室温硬化後  $60^\circ\text{C}$  で48時間のポストキュア処理を行っている。

## 5.3 実験方法

高電界までの誘電正接  $\tan \delta$  および静電容量  $C$  の測定は電流比較型のブリッジ (CCB: CURRENT COMPARATOR BRIDGE, 双信電機 1210-A) を用いて行った。その測定システムの概略を図5.2に示す。試料に流れる電流  $I_x$  と、標準コンデンサ  $C_s$  で決定された電流  $I_s$  を位相調整回路  $C_B$  で分流させた後の電流  $I_{s1}$  とを、変成器で比較し両者の間の位相角 ( $\tan \delta$ ) と その大きさ ( $C$ ) の同調を取るものである。この同調状態の検出には、同調検出増幅器 (Gen. Rad. Type1232-AP: 最大電圧利得120dB) を用いている。

恒温槽中で所定の温度に保たれた試料に、50Hz及び400Hzの交流電界を印加して  $\tan \delta$  と静電容量  $C$  の温度特性と電界依存性の測定を行った。測定値は  $\tan \delta$  の時間依存性<sup>(2)</sup> を考慮して、所定の電界を印加後できるだけ速やかに得よう努めた (1分~2分値)。

## 5.4 実験結果

### 5.4.1 BOPPフィルムの高電界 $\tan \delta$ の温度特性

図5.3と図5.4にそれぞれ新電極系で測定された二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルムの高電界  $\tan \delta$  および静電容量  $C$  の温度特性を示す。図5.3より、比較的温度の低い領域では温度の上昇とともに  $\tan \delta$  は緩やかに減少しているが、温度の高い領域では温度の上昇とともに  $\tan \delta$  が急増する傾向を示す。また、印加電界が高くなるにつれて、より低い温度から  $\tan \delta$  の急増がみられ、高温における  $\tan \delta$  の値が大きくなる傾向を示している。この  $\tan \delta$  の増加し始める温度は、 $80\text{kV}/\text{mm}$  で約  $60^\circ\text{C}$  である。この温度とポリプロピレンの分子運動との関係に関して、ポリプロピレンのガラス転移温度は  $-35\sim-10^\circ\text{C}$  程度、軟化点は  $150^\circ\text{C}$  前後、結晶部融点は約  $170^\circ\text{C}$  と言われている<sup>(4)</sup>。従って、これらの分子運動との間に直接的な関係を見出すことは出来ない。

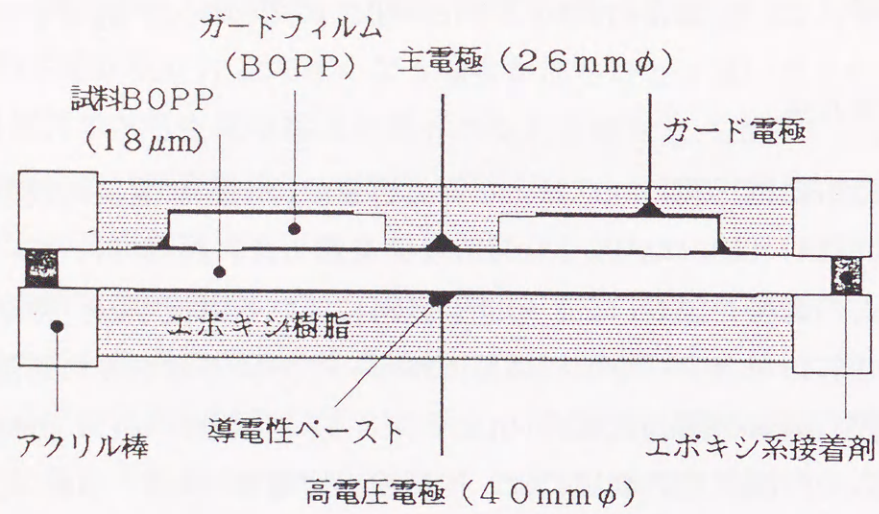


図5.1 試料形状 (新電極系)  
Fig.5.1. Sample for measurement of high field  $\tan \delta$ , (with new electrodes).

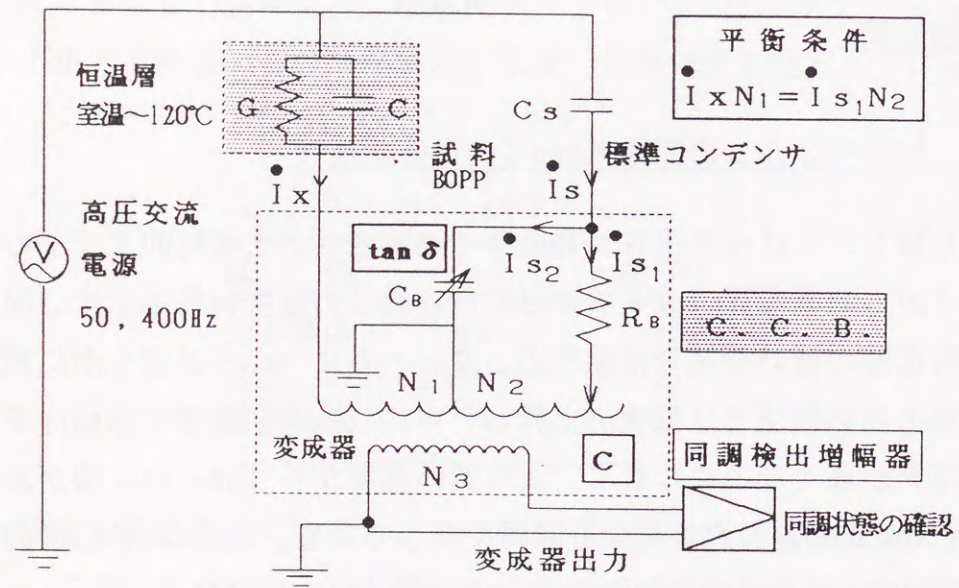


図5.2 高電界誘電特性測定用システム  
Fig.5.2. Measurement system for the high field dielectric property.

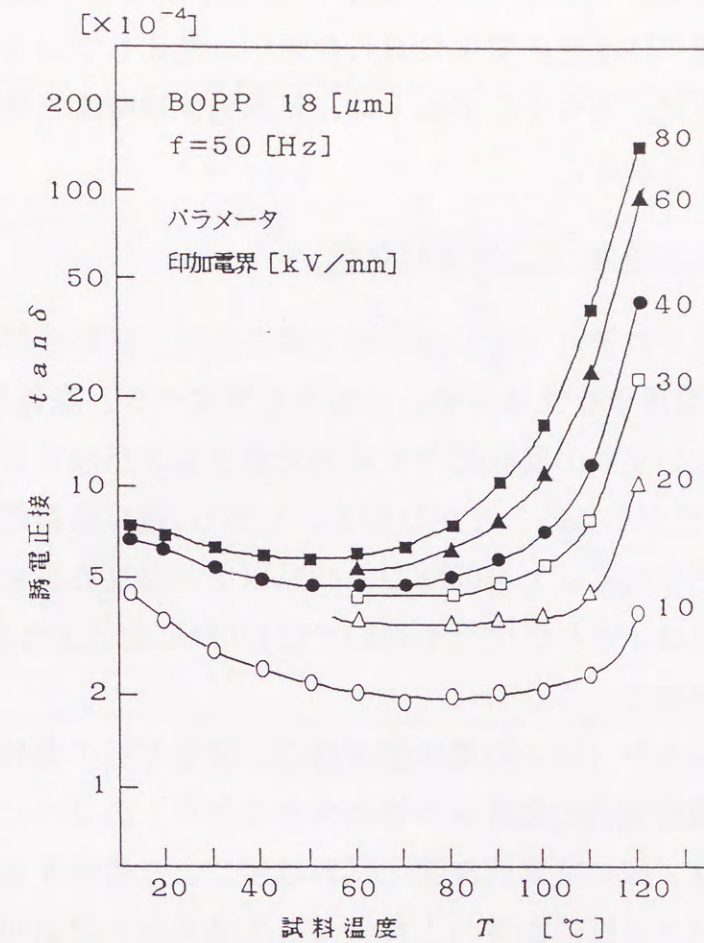


図5.3 BOPPフィルムの $\tan \delta$ の温度特性  
Fig.5.3. Temperature dependence of  $\tan \delta$  of BOPP film.

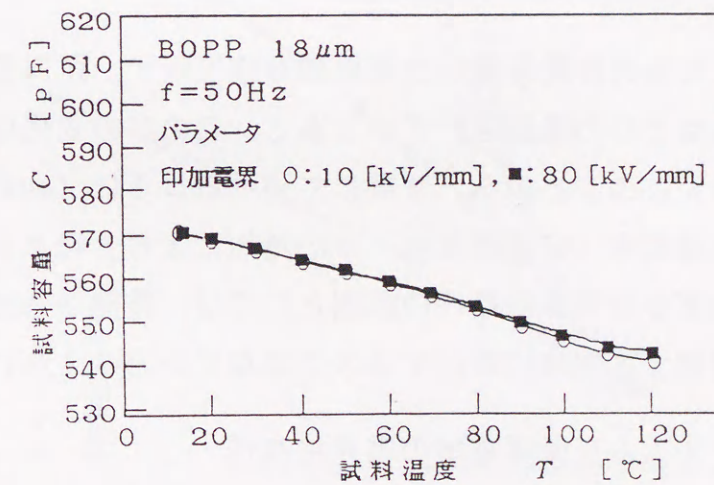


図5.4 BOPPフィルムの静電容量の温度特性  
Fig.5.4. Temperature dependence of capacitance of BOPP film.

次に、図5.4より高電界印加時(80kV/mm)と低電界印加時(10kV/mm)のいずれの場合も、静電容量Cは温度の変化に対し数%しか変化していないのわかる。この試料温度の上昇にともなうCの低下は、試料の体積密度と幾何学的形状の温度変化によると考えられる。

5.4.2 BOPPフィルムのtanδの電界依存性

図5.5と図5.6にそれぞれ50Hzと400Hzで得られた、試料温度をパラメータとした高電界tanδの電界依存性を示す。これらを見比べると高電界tanδの電界依存性は、60℃まではいずれの周波数でもその大きさおよび傾きともほぼ一致し、tanδの周波数依存性が小さいことがわかる。しかし、電界依存性の大きくなり始める温度は、50Hzでは60℃以上、400Hzでは80℃以上と異なる。また高温高電界側の電界依存性の傾きは、同じ温度でも50Hzでは400Hzに比べより大きく、また、その始まりはより低電界側である。

以上より、BOPPフィルムのtanδの電界依存性は、室温付近の電界依存性の緩やかな部分と、高温高電界領域の電界依存性の大きな部分との2つに分けることができる。両者の境界は、印加電界周波数と試料温度により変化する。また、高温高電界領域における傾きは試料温度の上昇に対しては大きくなるが、印加電界周波数の上昇に対しては小さくなるのがわかる。

5.4.3 BOPPフィルムの容量の電界依存性

図5.7にBOPPフィルムの静電容量Cの電界依存性を示す。試料温度に依らず印加電界の上昇にともなうCの増加はわずかである。このCの変化はtanδの変化に比べ極めて小さい。このことから、考察にて述べるようにtanδの増加は主に交流電界下における導電率(交流導電率)σの増加によると考えることができる。また、Cのごくわずかな電界依存性の原因としては、電極から注入される電荷によって誘電率が増加する方向に作用するのではないかと考えられる<sup>(5)</sup>。

5.4.4 BOPPフィルムの交流導電率の電界依存性

図5.5、図5.6のデータから交流導電率σを求めた結果(tanδとσとの関係は考察にて詳述する)をそれぞれ図5.8(50Hz)と図5.9(400Hz)に

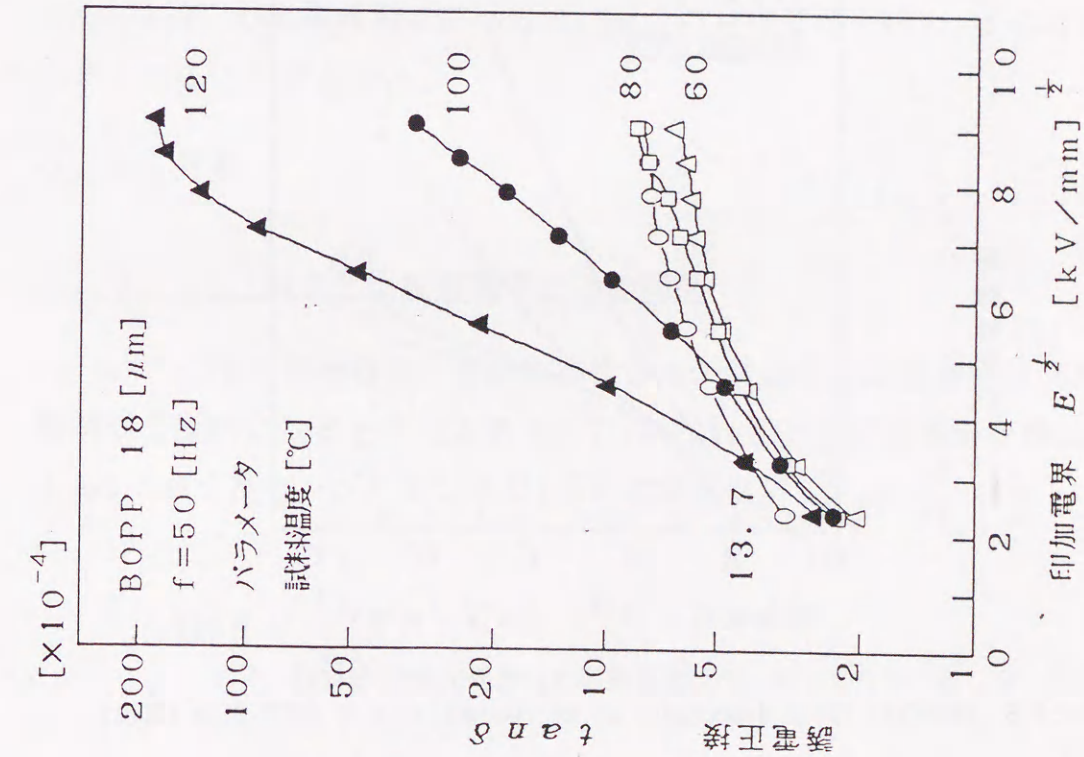
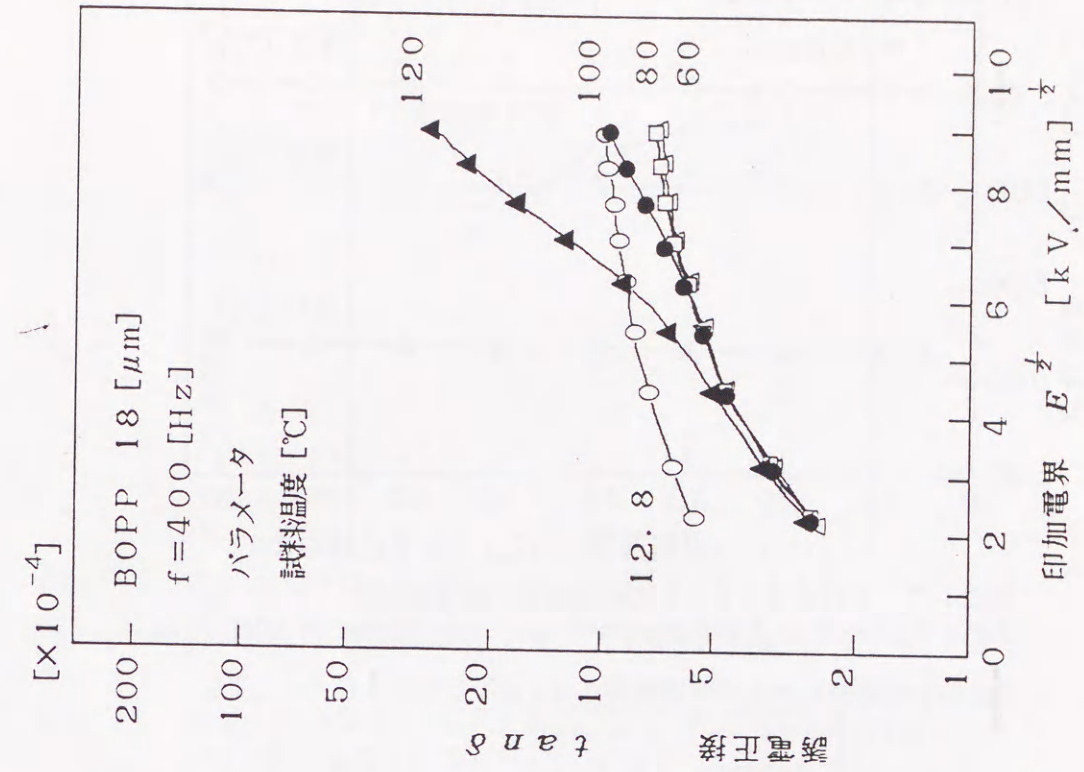


図5.5 BOPPフィルムのtanδの電界依存性(50Hz) Fig.5.5. Electric field dependence of tanδ of BOPP film (50Hz).  
 図5.6 BOPPフィルムのtanδの電界依存性(400Hz) Fig.5.6. Electric field dependence of tanδ of BOPP film (400Hz).

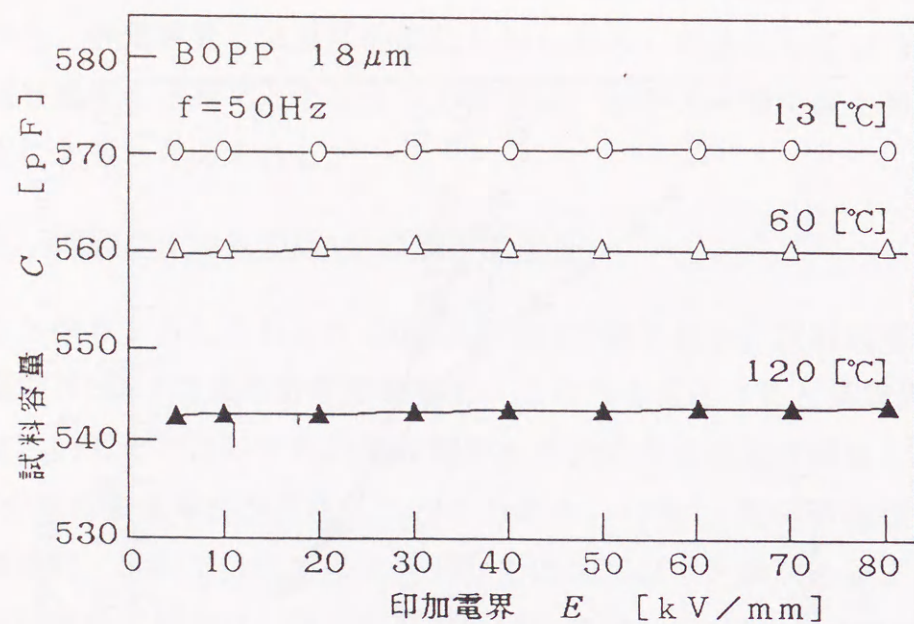


図5.7 BOPPフィルムの静電容量の電界依存性  
Fig.5.7. Electric field dependence of capacitance of BOPP film.

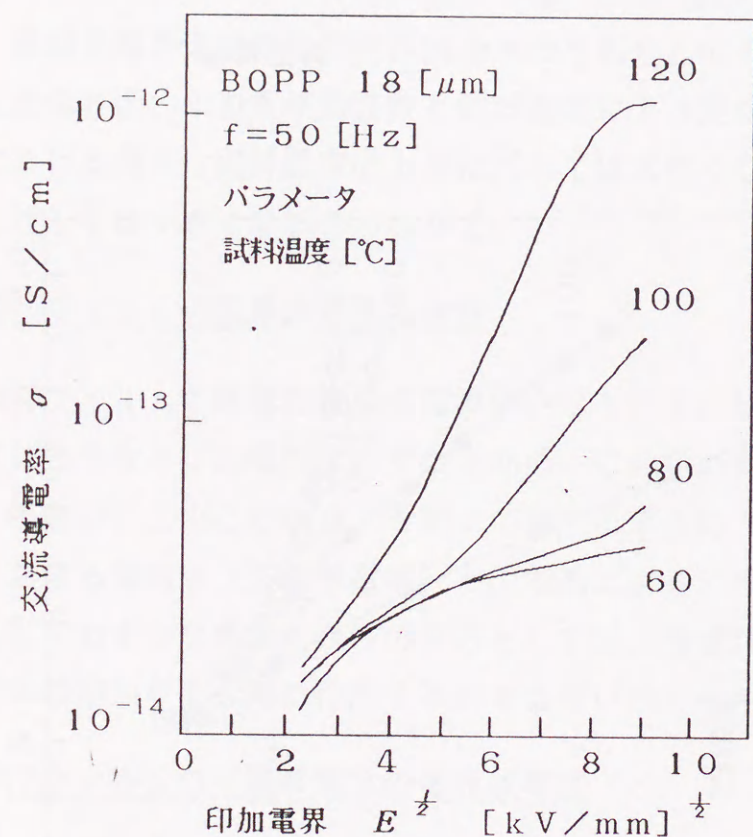


図5.8 BOPPフィルムの交流導電率σの電界依存性 (50Hz)  
Fig.5.8. Electric field dependence of ac conductivity of BOPP film (50Hz).

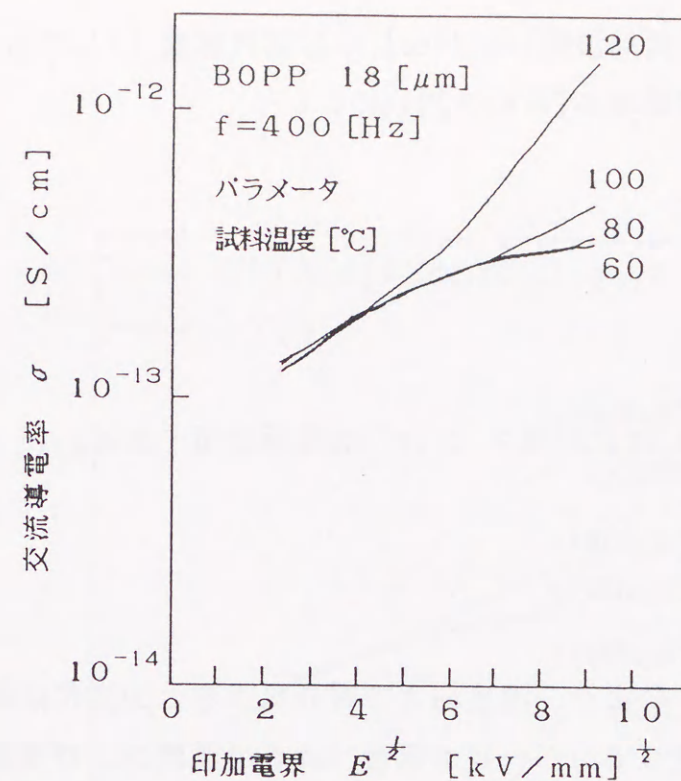


図5.9 BOPPフィルムの交流導電率σの電界依存性 (400Hz)  
Fig.5.9. Electric field dependence of ac conductivity of BOPP film (400Hz).

示す。いずれの温度でも 400Hzの方が交流導電率σは大きな値を示している。しかし、120°Cの高電界側においては、両者のσはほぼ一致し、σの周波数依存性が小さくなることがわかる。

### 5.5 考察

#### 5.5.1 tanδと交流導電率σとの関係

tanδの温度依存性及び電界依存性から、低温側と高温側では異なる損失発生機構が支配的になると考えられる。ここでtanδと交流導電率σ[S/m]の関係を考える。tanδとコンダクタンスG[S]との関係は、

$$\tan \delta = \frac{G}{\omega C} \quad (5.1)$$

と表わされる。ここで $\omega$ は角周波数[rad/sec]、 $C$ は試料容量[F]である。(5.1)式の $G$ と $C$ は更に、 $\sigma$ と誘電率 $\epsilon$ [F/m]を用いて、

$$G = \sigma \frac{S}{d} \quad (5.2)$$

$$C = \epsilon \frac{S}{d} \quad (5.3)$$

と表わされる。ここで $d$ [m]は試料厚さ、 $S$ [m<sup>2</sup>]は電極面積である。(5.1)式、(5.2)式および(5.3)式から、

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \quad (5.4)$$

となる。図5.4と図5.7より、温度および電界による $\epsilon$ の変化は両者とも数%以下と非常に小さい。従って $\omega$ が一定の場合、 $\tan \delta$ の温度および電界による変化は主に交流導電率 $\sigma$ の変化に対応している。この交流導電率には、誘電吸収に関係した損失と、電荷担体の移動による導電損失の両者が含まれる。

5.5.2 BOPPフィルムの損失発生機構の検討

図5.3～図5.9の結果により、60℃付近までは $\tan \delta$ が周波数にほとんど依存しないのに対し、高温高電界側では $\sigma$ が周波数に依存しない様になることがわかる。このことから、室温付近と高温高電界側ではそれぞれ別の損失発生機構が支配的であると仮定して、検討を試みる。まず、 $\tan \delta$ の電界依存性が以下の式で表わされるものとする。

$$\Delta \tan \delta = \tan \delta_{PF} + \frac{\sigma_x}{\omega \epsilon} \quad (5.5)$$

ここで、 $\tan \delta_{PF}$ は室温から60℃付近までの温度領域にみられる $\tan \delta$ の緩やかな電界依存性を示す成分で、その低電界での値は $\tan \delta$ の低電界温度特性( $\tan \delta_0$ )に対応するものである。また右辺第2項は高温高電界領域で顕著となる、温度及び電界に大きく依存する損失成分である。この $\tan \delta_{PF}$ と $\sigma_x$ は、両者とも周波数に依存しない。(5.5)式を(5.4)式の関係を用いて変形し、交流導電率 $\sigma$ の式で表

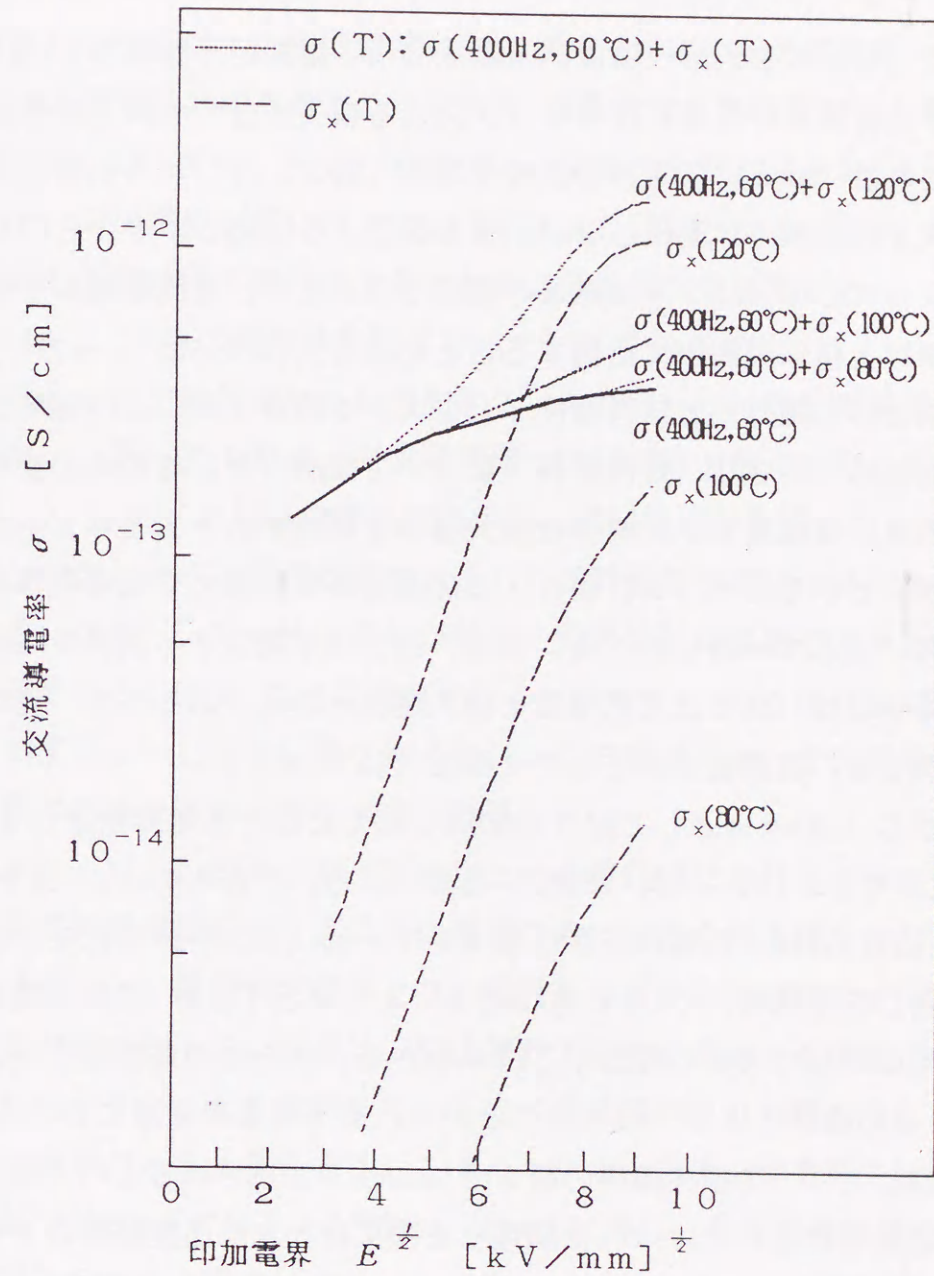


図5.10 400Hzにおける交流導電率 $\sigma$ の電界依存性計算結果  
Fig.5.10. Electric field dependence of  $\sigma$ (400Hz),  
evaluated from  $\sigma(400\text{Hz}, 60^\circ\text{C}) + \sigma_x(50\text{Hz})$ .

わせば、

$$\begin{aligned}\sigma &= \omega \varepsilon \cdot \Delta \tan \delta \\ &= \omega \varepsilon \cdot \tan \delta_{PF} + \sigma_x\end{aligned}\quad (5.6)$$

となる。ここで (5.6) 式右辺第一項は誘電吸収による損失と印加電界  $E$  に比較的緩やかに依存する交流電界下特有なキャリアによる損失成分<sup>(1)</sup>の両者を考慮したものである。これは  $\tan \delta$  の低電界での温度特性 (図 5. 3) から明らかな様に、試料温度により大きくは変化しない。また図 5. 5 と図 5. 6 から明らかな様に周波数によってこの  $\tan \delta_{PF}$  はあまり変化しないため、交流導電率として見た場合には見かけ上ほぼ周波数に比例することになる ((5.6) 式)。一方、(5.6) 式の右辺第二項は印加電界  $E$  と試料温度  $T$  とに大きく依存する。この温度及び印加電界による変化の大きさは、直流電界下において観測される導電率の変化の様子と良く似ており、直流電界下と同様な損失機構に関係するものと考えられる。この、第二項が主となる図 5. 8 と図 5. 9 の高温高電界側の交流導電率の値は、印加電界周波数によらず一致してくる。また、第二項が関係する損失を  $\tan \delta$  として評価した場合には、 $\tan \delta$  は充電電流と損失電流との比であるため、見かけ上周波数に反比例して、高周波側ほど小さくなる ((5.5) 式)。

以上のことから、 $\tan \delta_{PF}$  として図 5 の 50Hz、60°C における電界依存性を用い、これと (5.6) 式から  $\sigma_x$  (80, 100, 120°C) を導出する。これらの  $\sigma_x$  と図 5. 6 の 400Hz、60°C における  $\tan \delta$  の電界依存性を用いて、(5.6) 式から 400Hz での  $\sigma$  の電界依存性を評価した結果を、 $\sigma_x$  とともに図 5. 10 に示す。 $\sigma_x$  は印加電界の上昇と温度の上昇に対して大きく増加するのがわかる。また  $\sigma$  の電界依存性は各々の温度で図 5. 9 の結果とほぼ一致することから、高温高電界領域における  $\tan \delta$  は、前述の独立した二つの損失機構の組合せによって生じているものと考えられる。一方、室温領域においては、 $\sigma_x$  に関係した損失は大きな温度依存性を有するため、 $\tan \delta_{PF}$  に関係した損失に比べて非常に小さくなり、その影響は  $\tan \delta$  の電界依存性には現われない。 $\sigma_x$  に関係するキャリアの発生源などについては、今後さらに検討を進めていく必要がある<sup>(6)(7)</sup>。

### 5. 6 まとめ

誘電特性測定用電極系の改良により、高温高電界領域における無極性高分子フィルム<sup>(1)</sup>の誘電特性を測定することが可能になった。今回、この新電極系を用いて二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)フィルムを対象に、その室温領域から 120°C までの、高電界誘電特性の測定を行った。以下に結果を要約する。

(1) 室温以上の温度領域における BOPP フィルムの高電界  $\tan \delta$  の温度特性は 2 つの領域に分けられる。すなわち、室温側では試料温度の上昇に対して  $\tan \delta$  は緩やかに低下する。一方、高温側では温度の上昇とともに  $\tan \delta$  は急激な増加を示し、印加電界が高いほどその増加はより顕著となる。また、この  $\tan \delta$  の急増が始まる温度は印加電界の上昇とともに低温側へと移動する。

(2)  $\tan \delta$  の電界依存性において、室温側の領域では、 $\tan \delta$  は印加電界の上昇とともに比較的緩やかに増加する。また、 $\tan \delta$  は印加電界周波数にあまり依存しない。言い換えれば、交流導電率  $\sigma$  はほぼ周波数に比例している。

(3)  $\tan \delta$  の電界依存性において、試料温度が高温になると、印加電界の上昇とともに  $\tan \delta$  は急激な増加を示し、試料温度が高いほどその増加はより顕著となる。また、この  $\tan \delta$  の急増が始まる電界は試料温度の上昇とともに低電界側へと移動する。また、高温高電界になるに従って、 $\tan \delta$  は印加電界周波数にほぼ反比例するようになる。言い換えれば、この領域では、交流導電率  $\sigma$  が印加電界周波数にあまり依存しないようになる。

(4) 以上の結果より、室温以上の温度領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電損失は、室温側の領域においてみられる緩やかな電界依存性を示す損失成分と、高温側で顕著となる導電損失成分の重ね合わせによって発生していることがわかった。前者は、交流電界下特有の損失で温度並びに電界に対する依存性は小さい。これに対して、後者は直流電界下でも認められる損失で、温度並びに電界に大きく依存する。このことから、後者の導電損失は、低温低電界側の領域では  $\tan \delta$  にほとんど寄与しないのに対し、高温高電界側では  $\tan \delta$  に大きな影響を与えられようと考えられる。

以上のように、 $\tan \delta$  または交流導電率の電界依存性を試料温度および印加電界周波数をパラメータとして測定することにより、この高温高電界下で顕著となる導電損失成分を分離し、評価することができた。この  $\tan \delta$  の高温高電界側での非線形伝導現象に関係した損失電流成分の観測については、第 9 ~ 11 章にてより



詳細な検討を進めている。

## 5.7 参考文献

- (1) 所 哲郎、清水秀己、長尾雅行、小嶋正光：「ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」，電気学会論文誌A 105巻，9号，pp.463-470 (1985)
- (2) T.Tokoro, M.Nagao and M.Kosaki : "High-Field Dielectric Dissipation Property in Low-Density Polyethylene Film", J.J.A.P. Vol.28, No.3, pp.423-428 (1989)
- (3) 遠山和之、所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「高温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性測定用新電極系の開発」，電気学会論文誌A 109巻，7号，pp.311-317 (1989)
- (4) 高木謙行、佐々木平三：「ポリプロピレン樹脂」，プラスチック材料講座 [7]，日刊工業新聞社 (昭和53年)
- (5) 坂本豪信、矢作吉之助：「ポリエチレンの高電界下での静電容量変化について」，電気学会論文誌 A、95巻、10号，pp.439-446 (昭和50年)
- (6) T. Tokoro, M. Nagao & M. Kosaki : "Detection of High Field AC Conduction Loss Current in Polymeric Insulating Materials", The 3rd Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD'89), Trondheim Norway, pp.249-253 (1989)
- (7) R.Von.Olshausen and G.Sachs : "AC Loss and DC Conduction Mechanisms in Polyethylene under High Electric Fields", IEE Proc., 128, Pt. A, (3), pp.183-192 (1981)

## 第6章 高温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性

## 6.1 まえがき

ポリエチレンは電力ケーブルの絶縁部材をはじめ、交流電界下における電気絶縁材料として今日広く使用されている。その使用電界は近年ますます高電界へと向かっており、また、その実使用温度も場合によっては90°C程度とポリエチレンの融点近くまで達することも考えられる。従って、この高温高電界領域における誘電特性の研究、特にその誘電損失機構の解明は、絶縁部材の劣化機構とも関連して重要な問題となりつつある。しかしながら、この高温高電界領域における損失発生機構に関する研究は直流電界下における研究がほとんどで、その正確な測定の大変さなどから交流電界下での研究は Olshausen氏らの報告<sup>(1)</sup>を除いてあまり見られない。

本論文では前章までに、無極性高分子のフィルム状試料を主な対象として、その高電界誘電特性に関する研究を進めてきている。極低温から室温近傍までの温度領域での誘電特性を測定した結果、 $\tan \delta$ は低電界での $\tan \delta$ の大きさを決定する成分 $\tan \delta_0$ と、電界依存性を表す成分 $\Delta \tan \delta$ とに分離できることが明らかとなった。そして、この両者はともに交流電界下に特有な誘電損失機構であることが示唆された<sup>(2)(3)</sup>。また、高温領域における高電界誘電特性の精密な測定に際しては、部分放電抑制のために施しているエポキシ樹脂モールド部分の誘電損の影響を受けないよう留意する必要がある。筆者らはこの1つの解決方法として、高電界誘電特性測定用の新電極系の開発を行い、その有効性を示してきた<sup>(4)</sup>。

高温高電界領域では、直流電界印加時の導電率の測定結果などとの比較により、電荷担体の移動に関係した導電損失が、交流電界下における誘電損失の増加をもたらす可能性が指摘されている<sup>(2)</sup>。そこで、ポリエチレンに比べて高温領域での測定が比較的容易なポリプロピレンを対象に、その高温領域における高電界誘電特性の測定を行った。その結果、高温高電界領域では先述の $\tan \delta_0$ および $\Delta \tan \delta$ に、試料温度および印加電界の上昇により大きく増加する導電損失が重畳されてくることが明らかとなった<sup>(5)</sup>。

本章は以上の経験・結果を基に、低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムの高電界

域における高電界誘電特性を測定した結果について述べたものである。これらをもとに、印加電界の時間的変化に関係した交流電界下に特有な損失と、印加電界の大きさに関係した直流電界下と同様な導電損失との分離を試みることにより、ポリエチレンの交流電界下における損失発生機構を検討していく。

6.2 試料および実験方法

6.2.1 試料

本研究で使用した試料は、低密度ポリエチレン (LDPE: ユカロンLK-30, 三菱油化製) フィルムである。この公称厚さ、密度および結晶化度を表6.1に示す。

表6.1 試料  
Table 6.1. Sample.

試料	LDPE
公称厚さ [ $\mu\text{m}$ ]	40
密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0.918
結晶化度 [%]	46~47

これに金を真空蒸着することにより平行平板同心円状電極系を形成し、さらにガードフィルムによる主電極端部処理を施した新電極系を採用した。主電極部面積は $532\text{mm}^2$  ( $26\text{mm}\phi$ )である。導電性ペーストによりリード線を取り出した後、高電界下での気中部分放電を抑制するため、試料全体を室温硬化型のエポキシ樹脂 (アデカレジジン EP-4100+アデカハードナー EH-531: 100部+60部) でモールドする。モールド用エポキシ樹脂の硬化は、室温で十分に硬化後、 $60^\circ\text{C}$ で48時間のポストキュア処理を行っている。試料形状を図6.1に示す。

6.2.2 高電界誘電特性の測定方法

高電界までの誘電正接  $\tan\delta$  および静電容量  $C$  の測定は電流比較型のブリッジ (CCB: Current Comparator Bridge、双信電機 1210-A) を用いて行った。測定システムの概略を図6.2に示す。恒温槽中で室温、40, 60, 80, 90および  $100^\circ\text{C}$  に保たれたLDPEフィルム試料に、周波数 50, 100, 200 および  $400\text{Hz}$  の交流電界を印加して、高電界領域までの  $\tan\delta$  および  $C$  の電界依存性の測定を行った。

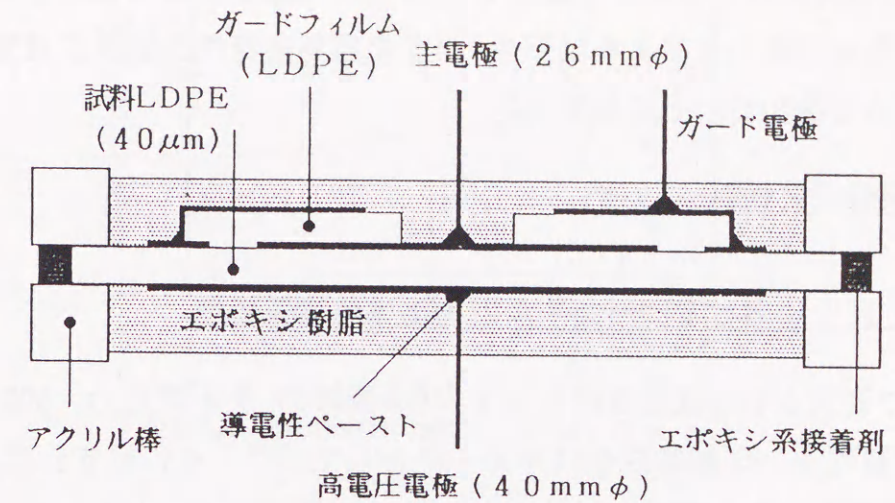


図6.1 試料形状  
Fig.6.1. Sample for measurement of high field dielectric property.

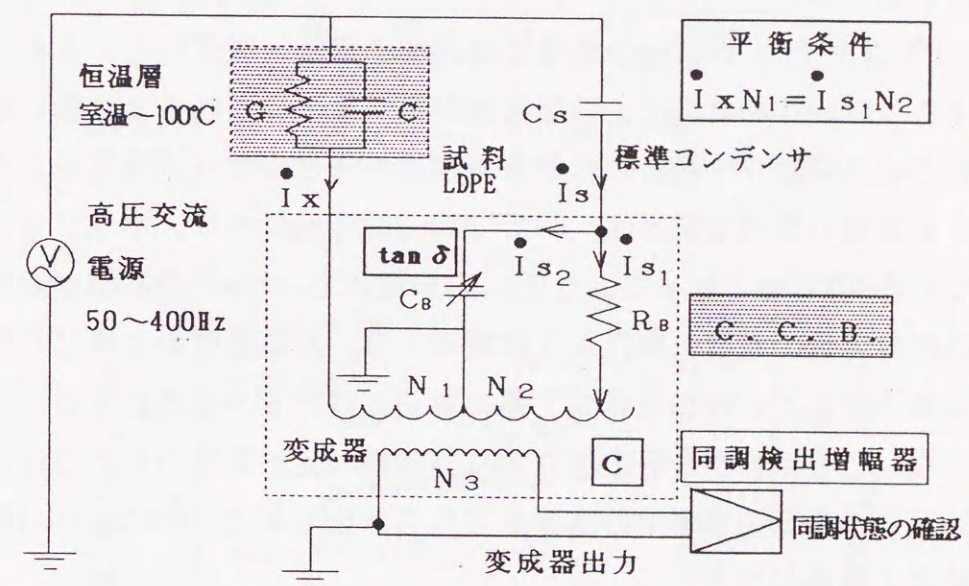


図6.2 高電界誘電特性測定用システム  
Fig.6.2. Measurement system for high field dielectric property.

ポリエチレンの交流電界下における損失発生機構を検討するため、高電界誘電特性の測定結果より 交流導電率 $\sigma$  [S/m]を導出した。この導電率の低電界領域の比較的小さな電界依存性を有する部分を外挿し、高温高電界側の導電率の急増部分 ( $\sigma_x$ ) のみを分離した結果を以下の $\tan \delta$ の電界依存性の図中に適宜併記した。この $\sigma_x$ の求め方を図6.3に示す。

6.3 実験結果と検討

6.3.1 50HzにおけるLDPEフィルムの高電界誘電特性

新電極系で測定された低密度ポリエチレン (LDPE) フィルムの、50Hzにおける $\tan \delta$ の温度特性を、印加電界をパラメータとして図6.4に示す。また、 $\tan \delta$ およびCの高電界までの電界依存性を、試料温度をパラメータとしてプール・フレネルプロットした結果を、それぞれ図6.5と図6.6に示す。図6.4と図6.5より、室温から60℃までの比較的低温の低い領域では、LDPEフィルムの $\tan \delta$ は高電界領域に至るまで緩やかな電界依存性しか示さない。これに対して高温領域では、温度の上昇とともに $\tan \delta_0$ が増加し、高電界側ではさらに $\Delta \tan \delta$ も急増するのがわかる。

この80~90℃以上での $\tan \delta_0$ の急増は結晶部の融解と関係しているものと考えられる。また、 $\Delta \tan \delta$ の急増は、印加電界が高くなるにつれてより低い温度領域からみられるようになり、高温における値がより大きくなる傾向を示している。この $\tan \delta$ の増加し始める電界は、60℃で約40kV/mmであり、ポリプロピレンの場合の60℃で約80kV/mmと比べてより低い印加電界で $\Delta \tan \delta$ の急増が始まる。一方、図6の試料容量の電界依存性より誘電率 $\epsilon$ は、試料温度の上昇に対しては見かけ上数%低下するが、印加電界の上昇に対してはわずかに増加するだけでほとんど変化しないことがわかる。これらより周波数一定の条件のもとでは、各温度におけるLDPEフィルムの導電率の電界依存性の評価結果は、ほぼ $\tan \delta$ の電界依存性の測定結果と同様になる。

6.3.2 印加電界周波数による高温領域の $\tan \delta$ の電界依存性の変化

印加電界周波数をパラメータとして、100℃における $\tan \delta$ の電界依存性の測定

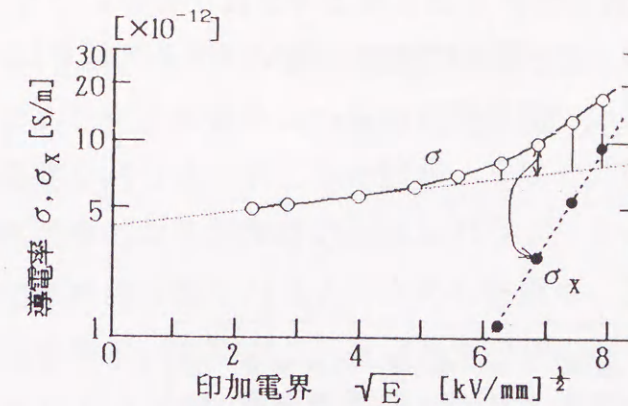


図6.3  $\sigma_x$ の導出方法  
Fig.6.3. Evaluation method of  $\sigma_x$  from  $\sigma$ .

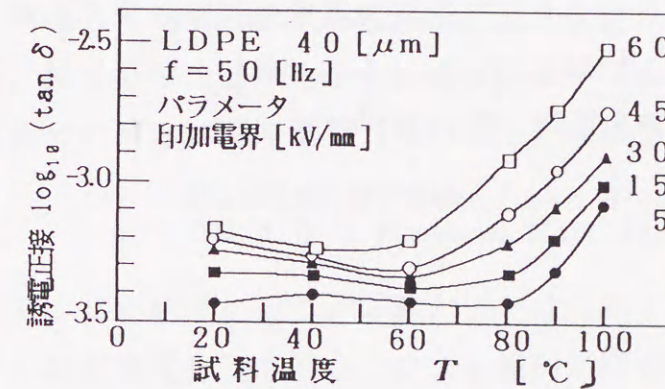


図6.4 LDPEフィルムの $\tan \delta$ の温度特性  
Fig.6.4. Temperature dependence of  $\tan \delta$  of LDPE film.

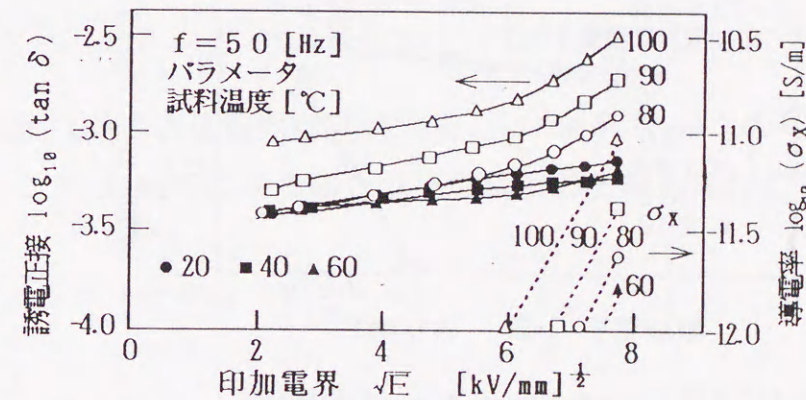


図6.5 LDPEフィルムの $\tan \delta$ と $\sigma_x$ の電界依存性  
Fig.6.5. Electric field dependence of  $\tan \delta$  and  $\sigma_x$  of LDPE film.

結果を図6.7に示す。低電界側ではいずれの周波数でもその大きさおよび傾きともほぼ一致し、 $\tan \delta$ の電界依存性と周波数依存性は小さい。一方、高電界側において  $\tan \delta$ は急増するが、印加電界周波数が低いほどその傾きはより大きく、より低電界側から急増するのがわかる。

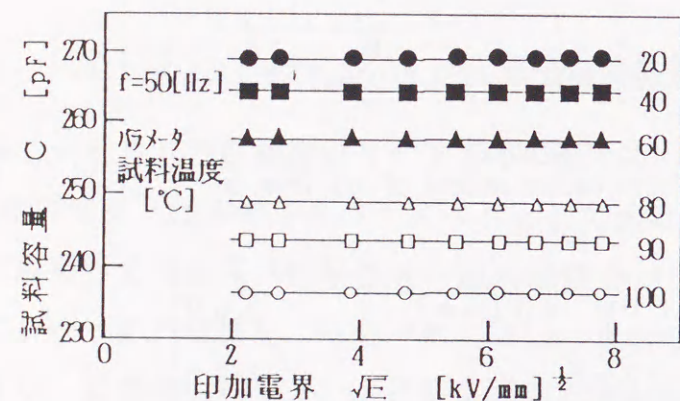


図6.6 LDPEフィルムの静電容量の電界依存性  
Fig.6.6. Electric field dependence of C of LDPE film.

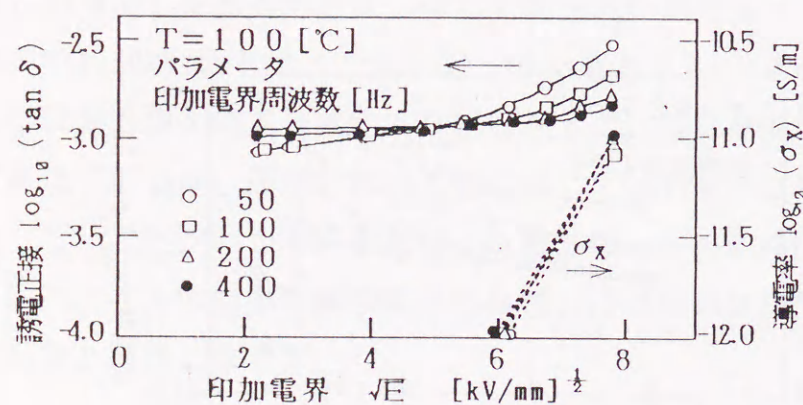


図6.7 LDPEフィルムの $\tan \delta$ と $\sigma_x$ の電界依存性  
Fig.6.7. Electric field dependence of  $\tan \delta$  and  $\sigma_x$  of LDPE film.

6.3.3 LDPEフィルムの交流導電率の電界依存性

図6.5、図6.7の  $\tan \delta$ の電界依存性の図中にそれぞれ破線で、図6.3に示した手法で求めた交流導電率 $\sigma$ の高温高電界側での急増成分 $\sigma_x$ の電界依存性を示す。試料温度をパラメータとした図6.5は一定周波数での結果であり、その形状は直流導電率の電界依存性の温度をパラメータとした測定結果と同様である。また、印加電界周波数をパラメータとした図6.7は、各周波数の $\sigma_x$ がほぼ一致する傾向を示す。すなわち、高温高電界側の損失の急増に関係した導電率 $\sigma_x$ は印加電界および試料温度によりその大きさを大きく変化させるが、印加電界周波数には依存しないことがわかる。

以上より、LDPEフィルムの  $\tan \delta$ の電界依存性は、室温付近の電界依存性の緩やかな部分と、高温高電界領域の電界依存性の大きな部分との2つに分けて考えることができる。試料温度の上昇とともに両者の境界は低電界側へと変化し、また、後者の急増部分の傾きは印加電界周波数の上昇により小さく観測される。

6.4 考察

図6.4～図6.7の結果により、室温付近では  $\tan \delta$ が周波数にあまり依存しないのに対し、高温高電界側では $\sigma_x$ による損失が顕著となり、これは周波数に依存しないことがわかる。このことから、室温付近と高温高電界側ではそれぞれ別の損失発生機構が支配的であると仮定して検討を試みる。まず、まえがきにも述べたとおり、LDPEの $\tan \delta$ は以下の式で表わされるものとする。

$$\tan \delta = \tan \delta_0 + \Delta \tan \delta \tag{6.1}$$

ここで $\tan \delta_0$ は  $\tan \delta$ の低電界温度特性を、 $\Delta \tan \delta$ は $\tan \delta$ の電界依存性を表すものである。この $\Delta \tan \delta$ はさらに、以下の式で表されるものとする。

$$\Delta \tan \delta = \tan \delta_{PF} + \frac{\sigma_x}{\omega \epsilon} \tag{6.2}$$

ここで  $\tan \delta_{PF}$ は、従来より報告してきた室温から50°C付近までの温度領域で主要な損失要素となる、 $\tan \delta$ の緩やかな電界依存性を示す成分である<sup>(2)(3)</sup>。右辺

第2項は、本論文で注目している、高温高電界領域で顕著となる、大きな温度依存性および電界依存性を有する損失成分である。この $\tan\delta_{PF}$ と $\sigma_x$ は本論文の測定範囲では、両者とも印加電界周波数にはあまり依存しない。(6.1)式を変形し交流導電率 $\sigma$ の式で表わせば、

$$\begin{aligned}\sigma &= \omega \varepsilon \cdot \tan\delta \\ &= \omega \varepsilon (\tan\delta_0 + \tan\delta_{PF}) + \sigma_x\end{aligned}\quad (6.3)$$

となる。図6.7より、(6.3)式の右辺第1項の $(\tan\delta_0 + \tan\delta_{PF})$ は交流電界下に特有な損失成分であり、印加電界周波数によってあまり変化しない。そのため、交流導電率としてみた場合には見かけ上ほぼ周波数に比例することになる。一方、(6.3)式右辺第2項は直流電界下においても見られる導電損失と同様に、印加電界 $E$ と試料温度 $T$ とに大きく依存する成分である。これは図6.7の $\sigma_x$ より、最初の仮定どおり印加電界周波数にはほとんど依存していないのがわかる。従って、第2項が関係する損失を $\tan\delta$ として評価した場合には、高温高電界側の傾きは見かけ上、図6.7に示すように印加電界周波数に反比例して高周波側ほど小さくなる。

以上より、LDPEフィルムの $\tan\delta$ の電界依存性は、独立した2つの損失機構が重畳して生じているものと考えられる。1つは、試料温度および印加電界周波数にあまり依存しない比較的小さな電界依存性を示す成分( $\tan\delta_{PF}$ )であり、他の1つは、大きな試料温度および電界依存性を示す成分 $\sigma_x/(\omega \cdot \varepsilon)$ である。室温領域においては、大きな温度依存性を有する $\sigma_x$ に関係した損失は $\tan\delta_{PF}$ に関係した損失に比べて非常に小さいため、その影響は $\tan\delta$ の電界依存性には現われず、前者の損失が顕著となる。一方、高温高電界領域では後者の損失が顕著となるが、その影響は見かけ上印加電界周波数の上昇とともに低下することになる。

#### 6.5 まとめ

本章では、電気絶縁材料として広く使用されている低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムを対象に、その室温領域から100℃までの高温領域における高電界誘電特性の測定を行った。その結果を以下に要約する。

(1) 室温以上の温度領域におけるLDPEフィルムの $\tan\delta$ の温度特性は室温

側と高温側の2つの領域に分けられる。室温側では試料温度により $\tan\delta$ はあまり変化しない。一方高温側では、試料温度の上昇とともに $\tan\delta$ は急激な増加を示し、印加電界が高いほど、より低温側より $\tan\delta$ の増加が顕著となる。

(2) LDPEフィルムの $\tan\delta$ の電界依存性は、室温側の領域においてみられる比較的緩やかに増加する成分と、高温高電界側で顕著となる急激な増加を示す成分の重ね合わせとして考えることができる。前者は、交流電界下に特有な損失で、温度・電界並びに印加電界周波数に対する依存性は小さい。これに対して後者は、直流電界下においても同様に認められる電荷担体の移動に関係した損失で、温度並びに電界に大きく依存する。この後者の成分を交流導電率として評価した場合、印加電界周波数に依存しない傾向を示す。

(3) 以上はポリプロピレンフィルムにおいても観測されるが、同じ印加電界に対してもポリエチレンの方がより低温側から $\tan\delta$ の急増領域となる傾向を示す。またポリエチレンの場合、低電界での $\tan\delta$ の値も80~90℃以上で増加し始める。

#### 6.6 参考文献

- (1) R.Von.Olshausen and G.Sachs : "AC Loss and DC Conduction Mechanisms in Polyethylene under High Electric Fields", IEE Proc., 128, Pt. A, (3), pp.183-192 (1981)
- (2) 所 哲郎、清水秀己、長尾雅行、小嶋正光 : 「ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 105巻, 9号, pp.463-470 (1985)
- (3) T.Tokoro, M.Nagao and M.Kosaki : "High-Field Dielectric Dissipation Property in Low-Density Polyethylene Film", J.J.A.P. Vol.28, No.3, pp.423-428 (1989)
- (4) 遠山和之、所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光 : 「高温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性測定用新電極系の開発」、電気学会論文誌 A 109巻, 7号, pp.311-317 (1989)
- (5) 所 哲郎、遠山和之、田草川守、長尾雅行、小嶋正光 : 「高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 110巻, 6号, pp.101-107 (1990)

- (6) 所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「誘電材料における新しい交流損失電流測定法の開発」、電気学会論文誌 A 109巻, 11号, pp.467-473 (1989)

## 第7章 室温領域におけるポリエチレンフィルムの $\tan\delta$ の時間依存性とその解析

### 7.1 まえがき

現在、超電導材料の急進的な発展とともに、超電導ケーブルなどの極低温電力送電技術の開発が進められつつあり、それらの電気絶縁材料としては、ポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) などの無極性高分子が有望視されている。これらの極低温電力システムにおいては、相対的に電気絶縁材料の持つ誘電損失が、システム全体の効率に大きな影響を与えることが明らかにされてきている<sup>(1)</sup>。

本論文はこれまでに、無極性高分子として低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) および二軸延伸ポリプロピレン (BOPP) フィルムを試料として、これらの高電界下における誘電特性に関する研究を進めてきた。その結果、無極性高分子であるLDPE、HDPEおよびBOPPの $\tan\delta$ は、交流印加電界の上昇にともないその値を変化させること ( $\tan\delta$ の電界依存性) や、交流高電界印加時間の経過にともないその値を変化させること ( $\tan\delta$ の時間依存性) などを見だし、それらの詳細について検討を加えてきた<sup>(2)(3)</sup>。

本章では、交流高電界下における電気伝導の様子を表す1つのパラメータである誘電損失係数 $\tan\delta$ の時間依存性に対する検討を行うものであり、特にその増加および減少の機構についての詳細な解析を試みる。すなわち、室温以上の温度領域においては、印加電界の上昇や試料温度の上昇にともない $\tan\delta$ の時間依存性による低下はより短時間にて終了する。また、室温付近のある電界領域においては、LDPEの $\tan\delta$ はその時間依存性にピークを発生させる。これらの諸現象を、誘電緩和過程の一種と考え、多緩和型の余効現象モデルを用いてパーソナルコンピュータによりシミュレーションした結果と比較検討した。それらの結果をもとに $\tan\delta$ の時間依存性についてまとめた。

### 7.2 試料および実験方法

試料は $\tan\delta$ の誘電余効現象がよく現れる<sup>(4)(5)(6)</sup>公称厚さ40 $\mu\text{m}$ の低密度ポリエチレン (LDPE, 1加 $\text{D}$  LK-30:密度0.918  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) フィルムを用いた。これに、Au電極を真空蒸着することにより、主電極・ガード電極および高圧電極からなる平行平

板・同心円状三端子電極系を形成し、試料全体を室温硬化型エポキシ樹脂（アデカレジ EP-4100 + アデカハードナー EH-531：100部 + 60部）でモールドしたもの（従来電極系）を用いた。これに、室温、40℃および60℃で、商用周波数（60Hz）のそれぞれ、20、40、60kV/mmの電界を印加して、 $\tan \delta$ の時間依存性を測定した<sup>2)</sup>。高電界下に於ける誘電特性（誘電正接  $\tan \delta$  および試料容量 C）の測定は、電流比較型のブリッジである高電圧・ $\tan \delta$ -キャパシタンスブリッジ（双信電機：1210-A）を用いて行った。

### 7.3 時間依存性の解析方法<sup>(6)</sup>

誘電余効現象の概念は一般には、直流ステップ電圧印加後の誘電体の電流の時間応答を意味するものであり、その詳細については本論文の第2章で述べている。本章では、この概念を交流電界下での誘電物性量である  $\tan \delta$  の振舞いに対して拡張解釈する。すなわち、一定した交流高電界の印加に対する  $\tan \delta$  の時間的変化の様子を、ここで検討の対象とする誘電余効現象とみなす。

それらの余効現象の時間的な変化の形を意味する余効関数  $\phi(t)$  の関数形については、実験的に多くの場合に近似的に成り立つことが知られており、また、理論的にも Maxwell-Wagner, Debye の理論に共通して現れる形である、

$$\phi(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (7.1)$$

$\phi(t)$ ：余効関数、 $t$ ：時間、 $\tau$ ：緩和時間

を、多緩和過程の余効関数として拡張した、

$$\phi(t) = \sum_i \frac{k_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (7.2)$$

$t$ ：時間、 $k_i$ ： $\tau_i$ の重み付け係数、 $\tau_i$ ：緩和時間

を用いた。ここで、(7.1)式の右辺の  $\frac{1}{\tau}$  は、 $\int_0^{\infty} \phi(t) dt = 1$  となるように規格化するためのものである。

また、室温および40℃における一旦増加したのち減少する、緩和過程にピークを持つ現象に対しては、(7.2)式を更に、増加過程と減少過程の両者を含む関数に拡張した、

$$\begin{aligned} \Phi(t) &= \phi_+(t) + \phi_-(t) \\ &= \frac{m}{m+n} \sum_i \frac{k_{+i}}{\tau_{+i}} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{+i}}\right)\right) \\ &\quad + \frac{n}{m+n} \sum_j \frac{k_{-j}}{\tau_{-j}} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_{-j}}\right) \end{aligned} \quad (7.3)$$

を用いて解析を行った。ここで、 $m$ と $n$ は増加および減少余効関数の合計の割合の比である。また、以上の様な分布を持った余効関数の緩和時間は、それぞれが電界  $E$  と温度  $T$  とによって、

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U - \beta\sqrt{E}}{kT}\right) \quad (7.4)$$

$U$ ：活性化エネルギー、 $k$ ：ボルツマン定数、 $\beta$ ：障壁低減定数

の様に変化すると仮定した。

### 7.4 実験および解析結果と検討

#### 7.4.1 時間依存性の実験および解析結果

本論文の第3章の図3.15と図3.16の、温度  $T$  および印加電界  $E$  をパラメータとした  $\tan \delta$  の時間依存性を、単調減少緩和過程として、時間依存性測定前および後を各々緩和関数  $\phi(t)$  が1および0として規格化したものをそれぞれ、図7.1および図7.2に示す。試料温度の上昇にともない、また、試料印加電界の上昇にともない  $\tan \delta$  の時間的減少は短時間側で進行していることがわかる。この誘電余効現象の試料温度や印加電界の変化に対する振舞いは、 $\tan \delta$  に寄与している試料内部の電荷担体の導電損失の減少や、双極子などの緩和過程に

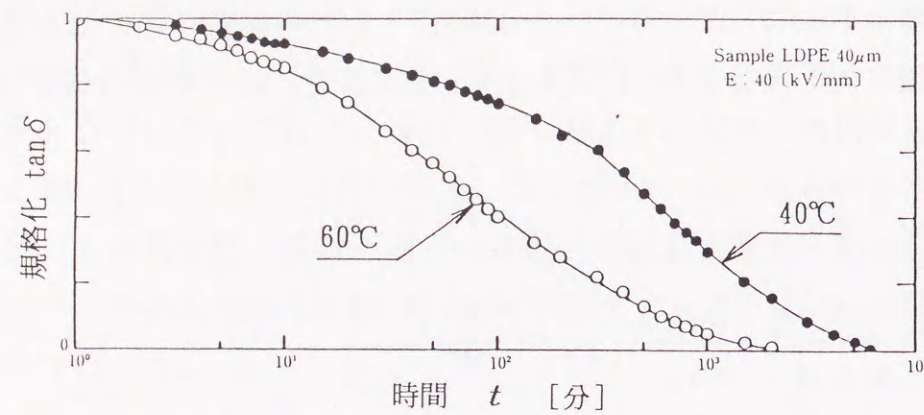


図7.1 温度をパラメータとした規格化したtanδの時間依存性  
Fig.7.1. Time dependence of relaxation process of tanδ at above room temperature. parameter: Temperature 40,60°C. (Measured data)

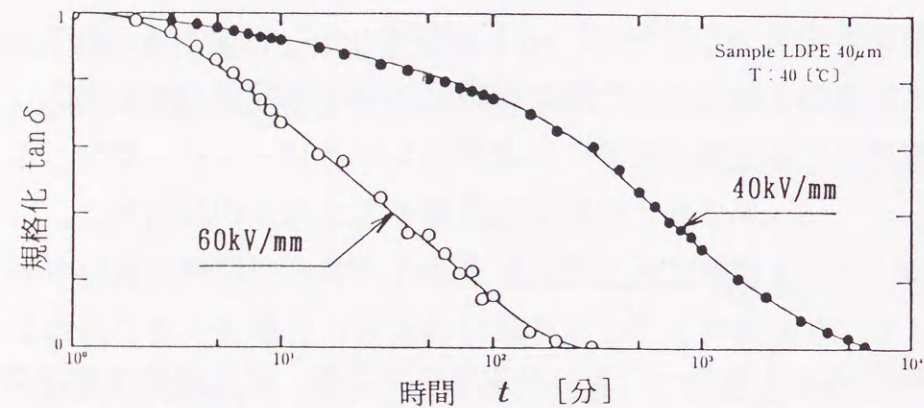


図7.2 印加電界をパラメータとした規格化したtanδの時間依存性  
Fig.7.2. Time dependence of relaxation process of tanδ at above room temperature. parameter: Applied field 40,60kV/mm. (Measured data)

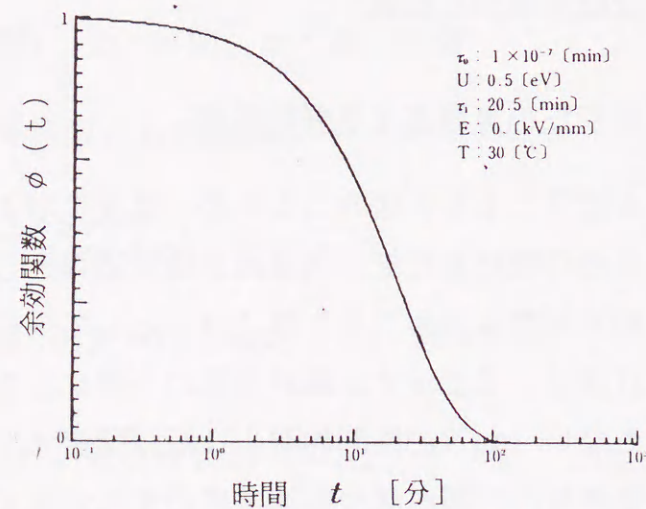


図7.3 単一緩和過程の理論計算結果  
Fig.7.3. Variation of  $\phi$  with time, calculated by Eqn.(1).

ともなう損失の誘電余効におけるより短時間側への移動などによるものと考えられる。これらの減少の早さや移動の早さを、誘電緩和過程の緩和時間としてとらえた場合、(7.1)式により示される単一緩和過程の計算結果である図7.3は、これらの実験結果に比べてより急峻であり、実験結果の時間的に緩やかな減少過程をパラメータの操作のみではシミュレートできない。従って理論計算においては、緩和時間の時間的な分布を考慮した多緩和過程を導入した<sup>(6)</sup>。

複数の緩和時間を有する現象を表す(7.2)式の緩和時間の分布とその重み付けを適当に与えることにより、実験結果とパーソナルコンピュータによる計算結果とをよく一致させることができる。その一例として、図7.1および図7.2の40°C, 40kV/mmにおけるtanδの時間依存性をシミュレートした結果を図7.4に示す。実験結果と計算結果の一致をとることにより、緩和時間の分布の様子や、その重み付けの状態(図7.4参照)を把握することが可能である。さらには、この多緩和過程の温度または電界による変化の様子から、それらの緩和過程の発生機構を推測することができる<sup>(7)</sup>。

さて、緩和時間が複数あるということは、(7.4)式の $\tau_0$ またはUに分布があるということを示唆している。前者の $\tau_0$ に分布を考える場合は、tanδの発生原因である、導電損失に寄与する電荷担体または誘電緩和に寄与する双極子が複数種類存在することを意味している。また、後者の活性化エネルギーUに分布がある

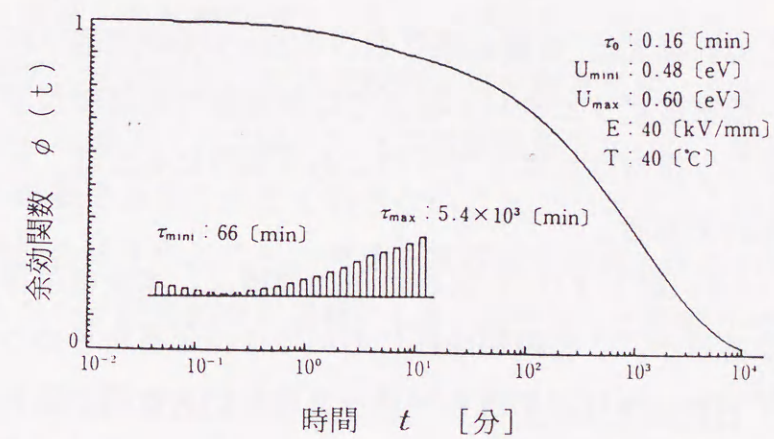


図7.4 多緩和過程の理論計算結果  
Fig.7.4. Variation of  $\phi$  with time, calculated by Eqn.(2).



と考える場合は、エネルギー的に分布をもったトラップ準位などを考慮することになる。これらの中のいずれかまたは複数が印加電界や試料温度により変化しているものと考えられる。

#### 7.4.2 導電損失機構の時間依存性に対する検討

$\tan \delta$  の発生およびその時間的な変化の要因として、まず、導電損失によるものを考えると、ポリエチレンは無極性高分子であり、主に電子がその電荷担体であると考えられているため、複数の種類の電荷担体を考慮することには無理がある。従って、単一種の電荷担体である電子が交流的に深いトラップ準位へ捕獲され  $\tan \delta$  への寄与を減少させていく機構を考え、このトラップ準位がエネルギー的に広がった分布を有していると考えることができる。このことを表すのが (7.4) 式であり、(7.4) 式においてはさらに、このトラップのエネルギー準位が印加電界により見かけ上変化するモデルを考慮にいれている。この印加電界によるエネルギーレベルの変化の機構としては、内因性および外因性の電荷に対する機構としてそれぞれ、Poole-Frenkel形または Schottky形が考えられるが、この減少緩和過程に対しては前者の試料内部での効果を主体に考えた。すなわち、障壁低減常数として、

$$\beta = \sqrt{\frac{e^3}{\pi \epsilon}} \quad (7.5)$$

e : 電子の電荷量、 $\pi$  : 円周率、 $\epsilon$  : 誘電率

を用いている。以上の計算式は、実験結果における  $\tan \delta$  の時間依存性の測定結果を表現しているが、低密度ポリエチレンのように非晶部に結晶部が混在している物質では、そのトラップ準位はエネルギー的にも空間的にも広範に分布している可能性を示唆するものである。

ここで、Poole-Frenkel形および Schottky形の機構は、本来電荷担体の発生機構に関係する理論であるが、この緩和過程においては、伝導電子のうちある瞬間に、活性化エネルギーレベル  $U$  より浅いトラップ準位にある電子は再び活性化され、逆に深い準位へトラップされた電子はそのまま捕獲され続け、伝導への寄与をなくす機構を考えた。すなわち、あるエネルギーレベル  $U$  より大きな活性化エ

ネルギーを必要とするトラップ準位へ捕獲された電子は再び伝導電子として損失に寄与できなくなるものとする。そのようなトラップ準位への捕獲による緩和過程の緩和時間が、(7.4) 式であらわされることになる。

#### 7.4.3 双極子の緩和時間変化の時間依存性に対する検討

次に、双極子の緩和時間の変化について考える。この場合、ポリエチレンにおいて主に考えられる双極子は、試料酸化にともなうカルボニル基 (C=O) である。この60Hz付近の比較的低い周波数での緩和過程における損失は、酸化試料の温度特性より、試料内部のカルボニル基の存在する結晶または非晶部分およびそれらの界面の物理的硬さに依存するものと考えられる。交流高電界の印加により、これらの回りのトラップに伝導キャリアが次第に捕獲されていくことにより、内部の局部電界の変化などをともなって  $\tan \delta$  が時間的に変化していく可能性も考えられるが、 $\tan \delta$  の時間依存性が試料酸化の度合いにあまり依存しないことなどから、この影響は顕著ではないと考えられる。

以上、本研究の理論計算においては、単一電荷担体または双極子の、広がりを持つエネルギー準位への遷移過程として  $\tan \delta$  の時間依存性をとらえた。従って、(7.4) 式においては、活性化エネルギー  $U$  に分布をもたせることにより、多緩和過程のシミュレーションを行う。その結果の一例として、図7.1および図7.2の試料温度および印加電界の変化にともなう誘電緩和過程の変化の様子を、図7.4と同じく40°C、40kV/mmの理論計算結果を基準として(7.4)式によりシミュレーションした結果をそれぞれ図7.5および図7.6に示す。印加電界をパラメータとした図7.2と図7.6は比較的よい一致を示す。しかしながら、温度をパラメータとした図7.1と図7.5は実験結果に比べて、計算結果の方が温度変化に対する影響をあまり大きく示さないことが分かる。この原因としては、 $\tan \delta$  の電界依存性の傾きのところで考えた実効温度の導入<sup>(4)</sup>の必要性や、参考文献<sup>(8)</sup>で示したエポキシ樹脂の硬化過程の  $\tan \delta$  測定値への影響が考えられる。

#### 7.4.4 室温における $\tan \delta$ の時間依存性に対する検討

印加電界をパラメータとした、室温における  $\tan \delta$  の電界依存性と時間依存性の測定結果を図7.7に示す。この結果は、 $\tan \delta$  の時間依存性にはその値を増加

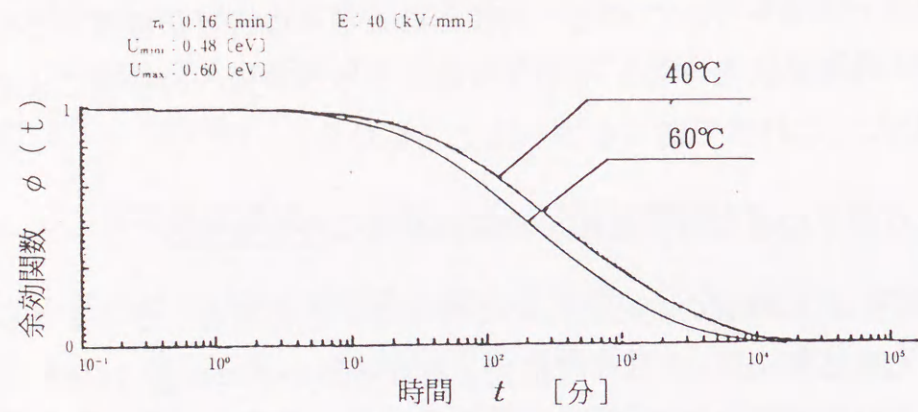


図7.5 図7.1の理論解析結果  
Fig.7.5. Variation of  $\phi$  with time, simulation of Fig.1, calculated by Eqns.(2)and(4).

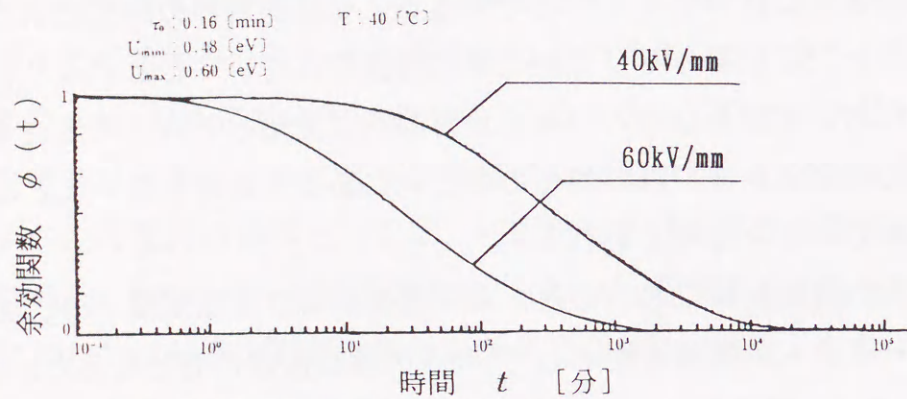


図7.6 図7.2の理論解析結果  
Fig.7.6. Variation of  $\phi$  with time, simulation of Fig.2, calculated by Eqns.(2)and(4).

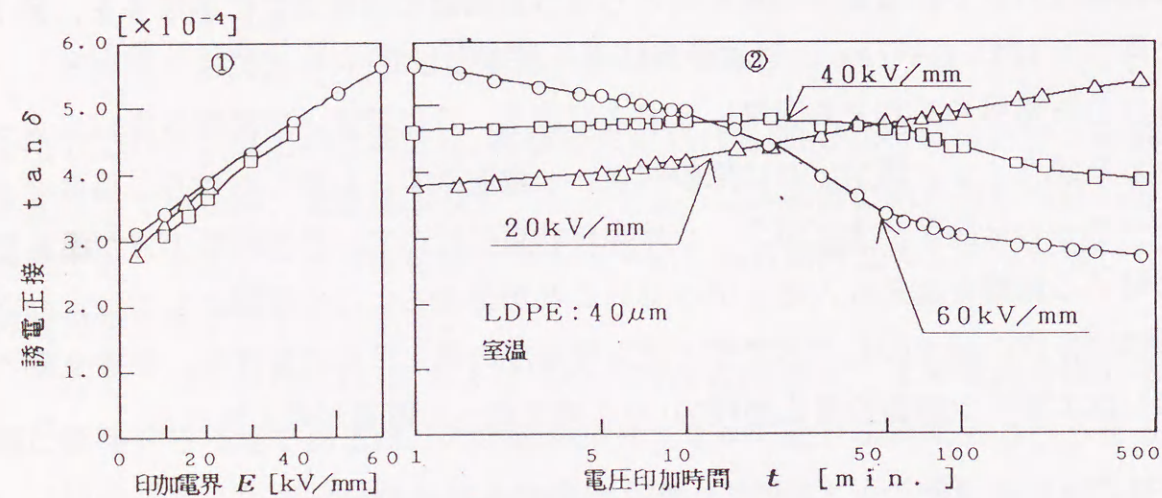


図7.7 室温におけるtanδの時間依存性  
Fig.7.7. Electric field dependence of  $\tan\delta$  and variation of  $\tan\delta$  with period of electric field application. (Electric field: 20,40 and 60kV/mm, with new sample at each electric field)

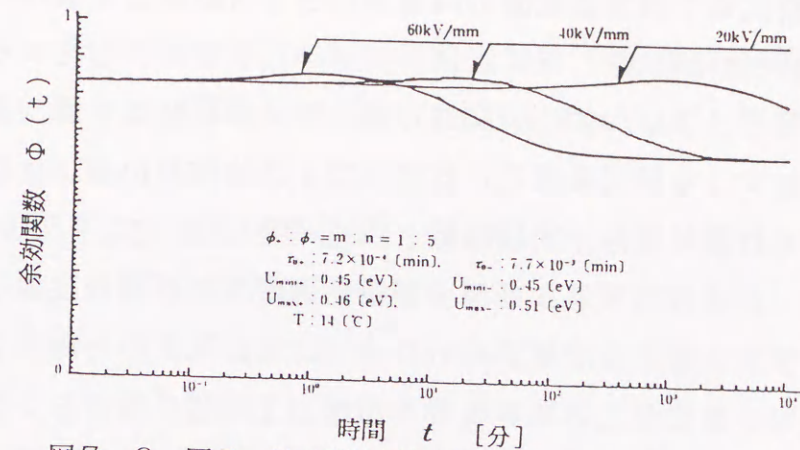


図7.8 図7.7の理論解析結果  
Fig.7.8. Variation of  $\Phi$  with time, simulation of Fig.7, calculated by Eqns.(3)and(4).

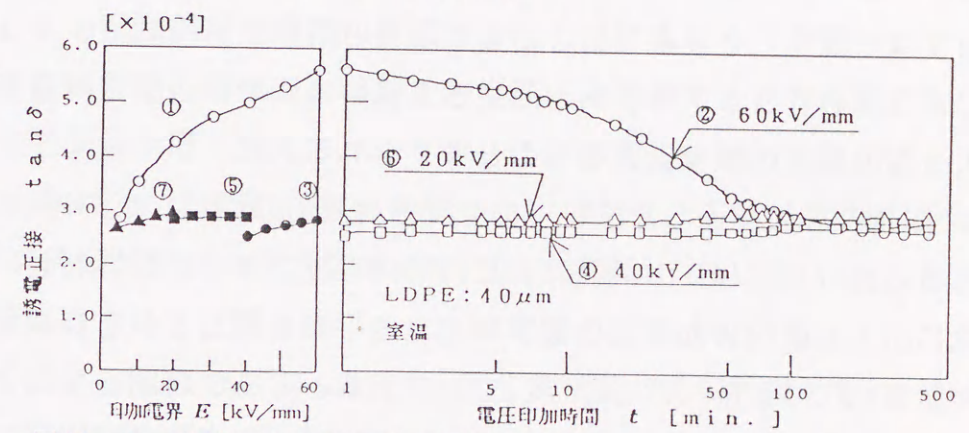


図7.9 室温におけるtanδの時間依存性  
Fig.7.9. Electric field dependence of  $\tan\delta$  and variation of  $\tan\delta$  with period of electric field application. (Electric field: 60→40→20kV/mm, with one sample)

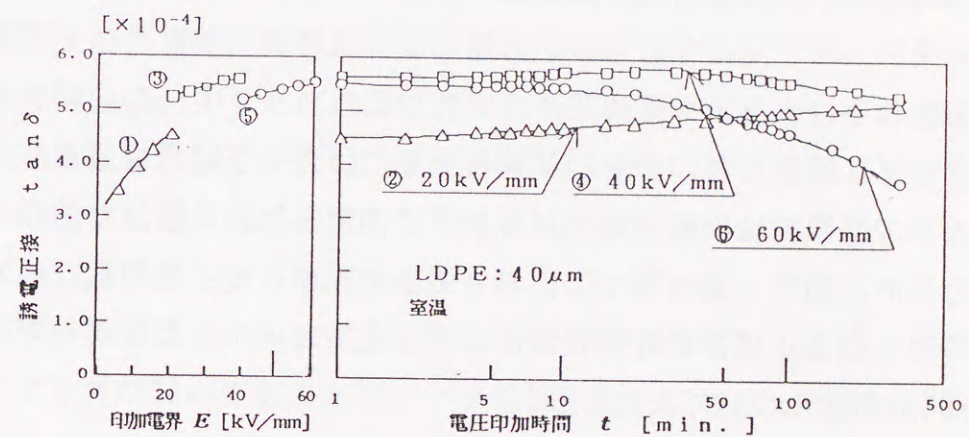


図7.10 室温におけるtanδの時間依存性  
Fig.7.10. Electric field dependence of  $\tan\delta$  and variation of  $\tan\delta$  with period of electric field application. (Electric field: 20→40→60kV/mm, Measured data with one sample)

させる成分と、逆に低下させる成分の両者が存在していることを示唆している<sup>9)</sup>。この40kV/mmでの実験結果を(7.3)式を用いてパーソナルコンピュータによりトレースして、他の電界(20kV/mmおよび60kV/mm)での測定結果を同式及び(7.4)式でシミュレーションした結果を図7.8に示す。印加電界の違いによる時間依存性の変化の様子計算結果は、実験結果と良く一致している。

この結果は、 $\tan\delta$ の増加および減少過程の両者を含む場合においても単一種類の電荷担体を考え、その密度がSchottky形またはPoole-Frenkel形の電位障壁の低減にともない変化している可能性を示唆している。ただし、図7.7においては、Schottky形の注入による電荷担体が主に $\tan\delta$ の時間的に緩やかな増加に対応しているものと考えられる。また、 $\tan\delta$ の高電界印加にともなう時間的な低下に対しては、図7.1および図7.2の結果と同様、主に試料バルク中でのキャリアのより深いトラップ準位への捕獲と、試料表面での空間電荷層形成にともなう注入・放出電流の減少によるものと考えられる。

$\tan\delta$ の時間依存性に関係した試料中の空間電荷層の形成が、その後のLDPEフィルム室温における $\tan\delta$ の電界および時間依存性に与える影響を図7.9と図7.10に示す。図中の丸の中の数字が測定の手順を表している。前章までの考察により、 $\tan\delta$ の電界印加に伴う変化分 $\Delta\tan\delta_e$ やその時間的変化 $\Delta\tan\delta_t$ は主に交流導電率 $\sigma_{ac}$ の変化に対応している。電界上昇に伴う瞬時的な $\tan\delta$ の増加は交流プールフレンケル効果によるバルクの機構が主であると考えられるが、 $\tan\delta$ の時間依存性として現れる、時間的に緩やかでしかも電界や試料温度によりその形成時間が大きく変化する $\tan\delta$ の増加は、試料表面からの注入電荷によるものと考えられる。また、一旦高電界の印加によりバルク中の励起キャリアはディープトラップに捕獲され、また、試料表面層には負の空間電荷層が形成されたら、それ以下の電界ではキャリアのバルク中での再励起や表面からの注入はごく僅かとなるため、図7.9の③~⑦においては電界依存性、時間依存性ともほとんど示されなくなる。以下に数値計算によるシミュレーション結果も考慮して、 $\tan\delta$ の時間依存性についてまとめる。

#### 7.5 $\tan\delta$ の時間依存性のまとめ

交流電界の印加時間の経過に伴い、室温において低密度ポリエチレンフィルム

の $\tan\delta$ は実験結果で述べたようにしだいに変化して行く。比較的低電界印加側でみられる $\tan\delta$ の時間依存性の増加現象は、第3章で述べた注入キャリアによる損失と試料表面での空間電荷層の形成に関係しているものと考えられる。また、高電界側でみられる $\tan\delta$ の低下は、試料バルク中のキャリア密度の減少または低電界 $\tan\delta$ の低下によるものである。前者はキャリアの深いトラップ準位への捕獲により、後者は試料の誘電分散の変化によるものと考えられる。この他の損失低減機構として電極への電荷放出にともなう導電損失の低減も考えられるが、これは交流電界下ではあまり顕著ではないと考えられる。なぜならば、試料表面では交流電界の極性反転により、電荷の注入と放出が絶えず繰り返されている。この結果、交流電界下では試料表面にかなり深い空間電荷層が形成されていると考えられる。この空間電荷層は試料内部に存在しているキャリアに対してはホモ空間電荷層となり、その電極への移動をさえぎる働きをされると考えられる。従って、このホモ空間電荷層を越えてバルクキャリアの電極からの放出が続き、 $\tan\delta$ が低下すると考えるのは困難である。

$\tan\delta$ の時間依存性の測定結果より、印加電界の上昇に伴い、 $\tan\delta$ の時間的減少が顕著になることは明らかである。本実験の結果においては、この減少は導電率の低下によるものであると考えられる。すなわち、キャリアが高電界印加時には活発に動き回り損失を発生するが、やがて深いトラップに捕獲され、内部に空間電荷として留まるものと考えられる。高電界の印加により、一旦、 $\tan\delta$ の時間的減少が生じた後では、その電界までの電界依存性において $\tan\delta$ は上昇せず、かつ、その後の高電界印加中の変化もほとんど示さない。

これらの傾向は、キャリアの深いトラップへの空間電荷としての捕獲を示唆している。今回特に注目したこの $\tan\delta$ の時間依存性におけるピーク発生から減少へと至る時間が試料表面での空間電荷層形成の緩和時間と対応していると考えられる。なお、浅いトラップ準位に捕獲されたキャリアは、交流プールフレンケル効果および試料表面での印加電界の極性反転に伴う高電界印加によるディープトラップ現象により再び励起されるため、交流電界下においてはより深いトラップ準位への捕獲のみが空間電荷を形成することになる。従って、電荷注入に伴う $\tan\delta$ の増加に必要な時間は、バルク中のキャリア生成に比べては長くなるが、その後の深いトラップへの捕獲と比べては短いものとなり、 $\tan\delta$ の時間依存性にピーク

を発生する原因になる。この、 $\tan \delta$ の時間的減少の実際的な重要性は、 $\tan \delta$ がその低電界での値以下まで低下することや、その結果から空間電荷形成の時間を評価できることである。試料の絶縁破壊との関連からもこの緩和時間を今後検討し評価していかなければならない。

### 7.6 まとめ

室温近傍およびそれ以上の温度領域での  $\tan \delta$  の時間依存性に対する余効解析を行い、減少のみの多緩和型余効関数(7.2)式または増加及び減少の両過程を含んだ余効関数(7.3)式および、それらの緩和時間の印加電界または試料温度による変化を与える(7.4)式が、とくにパラメータを電界にとった場合、実験結果を良く模擬することが確認された。

これらを参考として、室温におけるLDPEフィルムの  $\tan \delta$  の時間依存性を、主にキャリアの振舞いに注目して検討した結果次のことが示唆された。

(1) 室温領域での  $\tan \delta$  の時間依存性には、ある電界印加条件において最初増加し、後、減少する傾向がある。これらは多緩和型の余効現象として取り扱うことができる。

(2) 一旦、時間依存性による  $\tan \delta$  の減少が生じた後では、その印加電界までは電界依存性・時間依存性ともほとんど示さなくなる。

(3)  $\tan \delta$  の増加は、損失キャリアの交流プール・フレンケル効果によるバルク中での増加と、電極からの注入に伴う増加によって説明を行うことができる。前者は主に  $\tan \delta$  の電界依存性として現れる成分であり、時間的には短時間で発生する。一方、後者は試料表面での空間電荷層の形成と対応しており、試料温度や印加電界などでその現れ方が大きく変化し、時間依存性にピークを発生させる原因となる。

(4)  $\tan \delta$  の時間依存性における低下は主に、ディープトラップへのキャリアの捕獲による試料バルク中の導電損失の減少によると考えられる。これらの印加電界および試料温度による変化は、緩和時間の活性化エネルギーの変化としてとらえることができる。

### 7.7 参考文献

- (1) E.B.Forsyth, et al.: "Progress in the Development of Gas-Impregnated Lapped Plastic Film Insulation", IEEE Trans. Power Apparatus Syst., PAS-97, p.734-737 (1978)
- (2) 所 哲郎、清水秀己、長尾雅行、小嶋正光: 「ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」, 電気学会論文誌 A 105巻, 9号, pp.463-470 (1985)
- (3) T.Tokoro, M.Nagao and M.Kosaki: "High-Field Dielectric Dissipation Property in Low-Density Polyethylene Film", J.J.A.P. Vol.28, No.3, pp.423-428 (1989)
- (4) 所 哲郎、中森昌治、清水秀己、小嶋正光: 「ポリエチレンフィルム誘電正接の電界依存性および時間依存性」, 第15回電気絶縁材料シンポジウム, P-4, (1982)
- (5) 所 哲郎、中森昌治、清水秀己、小嶋正光: 「ポリエチレンフィルム誘電正接の時間依存性とDAモデル」, 電気関係学会東海支部連合大会 #188, (昭和57年)
- (6) 所 哲郎: 「無極性高分子電気絶縁材料の高電界誘電緩和過程」, 岐阜高専紀要 第23号, pp.1-6 (1988)
- (7) 所 哲郎、橘 誠、長尾雅行、小嶋正光: 「 $\tan \delta$  の時間依存性に及ぼす印加電界の影響」, 電気学会全国大会 #413 (昭和60年)
- (8) 所 哲郎、遠山和之、長尾雅行、小嶋正光: 「無極性および有極性高分子材料の高電界誘電特性の測定」, 第19回電気絶縁材料シンポジウム, III-1 (1986)

第8章 エポキシ樹脂の高電界誘電特性

8.1 まえがき

有極性材料であるエポキシ樹脂は近年その優れた絶縁性・成形性などから各種電気機器の絶縁・構造材料として広く使用されている。これを交流電界下における絶縁材料として用いる場合、絶縁劣化防止の観点などから、その高電界誘電特性を把握することは重要な課題となってきた。

本論文における測定は、主に無極性高分子フィルムに注目し、エポキシ樹脂で試料全体をモールドすることにより部分放電の発生を抑制し、その高電界誘電特性を液体ヘリウム温度から室温以上に至る広い温度範囲で行っている<sup>(1)</sup>。

本章では、この部分放電抑制用の試料モールドに用いているエポキシ樹脂自身の高電界誘電特性の測定を行い、その硬化温度と誘電特性の関係を明らかにした。また、室温硬化エポキシモールド試料の  $\tan \delta$  の温度特性に現れる60℃付近のピーク<sup>(2)</sup> について、その発生原因をエポキシ樹脂自身の誘電特性と対比しながら検討した。それらの結果、室温硬化したエポキシ樹脂試料自身の  $\tan \delta$  の温度特性にも60℃付近にピークを確認し、ポリエチレンフィルム試料のピーク発生原因が主電極端部での電気力線のエポキシ樹脂中への侵入によるものと推論した。最後に、この電気力線のエポキシ樹脂中への侵入を防いだ新電極系の測定結果についても述べ、新電極系では試料モールドの影響が取り除かれることを示した<sup>(3)</sup>。

8.2 試料および実験方法

8.2.1 試料

エポキシ樹脂試料としては、試料モールドに使用しているエポキシ樹脂（アデカレジ EP-4100 + アデカハードナー EH-531 : 100部 + 60部）を用いた。これによりLDPE試料と同じ図8.1に示す従来電極系の試料を作製した。試料の作成は、まず、公称厚さ40または100 $\mu\text{m}$ の低密度ポリエチレン（LDPE, ユカソック-30 : 密度0.918g/cm<sup>3</sup>）フィルムを用い、これにAuを真空蒸着することにより電極を形成し、エポキシ樹脂で全体をモールドすることにより高電界までの測定を可能とし

た従来電極系を形成する。次にこの試料のフィルム部分を取り出す。蒸着電極は無極性であるポリエチレンから有極性であるエポキシ樹脂のモールド部分に転写されている。そして試料としてのエポキシ樹脂をフィルムを除去した部分に挿入し、硬化させることによりエポキシ樹脂試料を作製した。（図8.1参照）

また、有極性高分子であるエポキシ樹脂試料との対比のため、無極性高分子であるLDPEの新電極系試料も作製した。

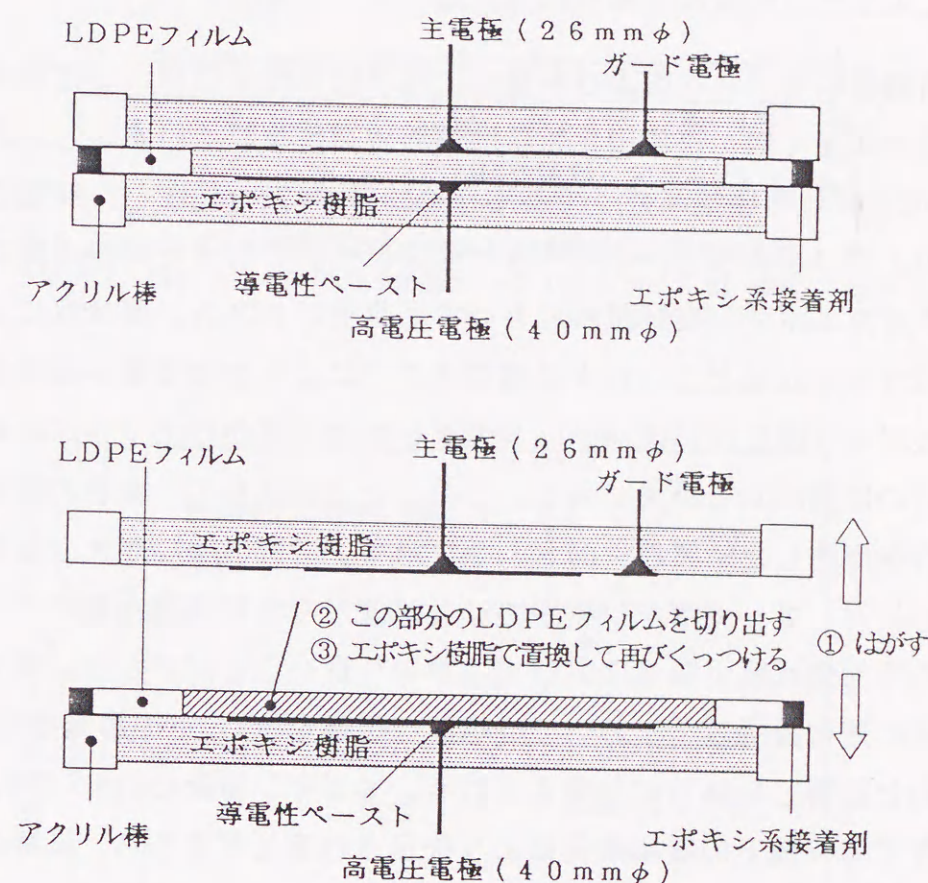


図8.1 エポキシ樹脂試料形状とその作製方法（従来電極系）  
Fig.8.1. Epoxy resin sample.

8.2.2 実験方法

実験方法としては試料を恒温槽に入れ、主に室温以上の温度領域での高電界誘電特性の測定を、電流比較型ブリッジ（双信電機1210-A）を用いて行った。また、直流ステップ電圧印加後の電流応答（10分値）により直流導電率を求め、交流応答との比較を行った。以上、基本的には第2章や第3章に示してあるLDPEフィルムの高電界誘電特性の測定と同様である。

8.3 実験結果と検討

8.3.1 エポキシ樹脂の高電界誘電特性<sup>(4)(5)</sup>

エポキシ樹脂試料の  $\tan\delta$  および容量  $C$  の電界依存性を図8.2に示す。20kV/mm までの電界印加では、室温硬化試料は電界依存性をごくわずかしめ示さない。 $\tan\delta$  自身の大きさは有極性高分子であるため、 $0.8 \times 10^{-2}$ 程度と、無極性高分子試料の場合の  $10^{-4}$ と比べてかなり大きな値を示す。これらと同様の傾向は他の温度で硬化させたエポキシ樹脂試料においても見受けられた。第3章にて示したように、LDPEフィルムなどの  $\tan\delta$  は電界依存性によりかなり値を変化させるのに対して、エポキシ樹脂試料は  $\tan\delta$  が大きいため、見かけ上  $\tan\delta$  の電界依存性を示さないのは興味ある結果である。このことと対応して、両者の直流導電率の電界依存性を測定した結果を、図8.3に示す。LDPEの  $\sigma_{DC}$  が大きな電界依存性を有するのに対して、エポキシ樹脂の  $\sigma_{DC}$  はほとんど電界依存性を示さない。また、両者の絶対値は室温領域においてはかなり近いことがわかる。従ってエポキシ樹脂はその硬化温度以下においては線形な伝導を示し、その導電損失は  $\tan\delta$  の値にほとんど影響しないものと考えられる。エポキシ樹脂の  $\tan\delta$  の大きさは、試料中に存在する双極子の緩和損失により決定されると考えられ、試料の硬化温度以下ではその大きさは一定であることになる。

次にエポキシ樹脂試料の  $\tan\delta$  の時間依存性については、試料硬化後はその硬化温度以下においてはほとんど変化を示さないが<sup>(4)</sup>、硬化温度以上の温度では試料中の未反応部分が熱的に再び活性化されるためか、硬化過程の進行にともない  $\tan\delta$  および  $C$  は時間的に変化する。その一例として、室温硬化試料を70℃で測定

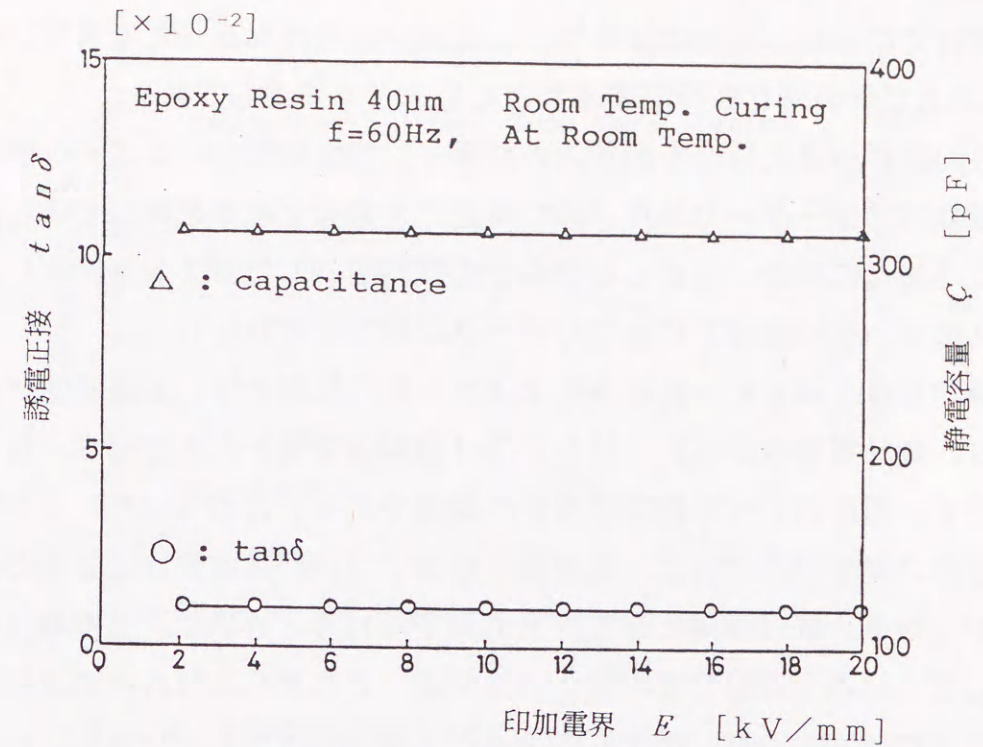


図8.2 エポキシ樹脂試料の  $\tan\delta$  および容量  $C$  の電界依存性  
Fig.8.2. Electric field dependence of  $\tan\delta$  and  $C$  of epoxy resin sample.

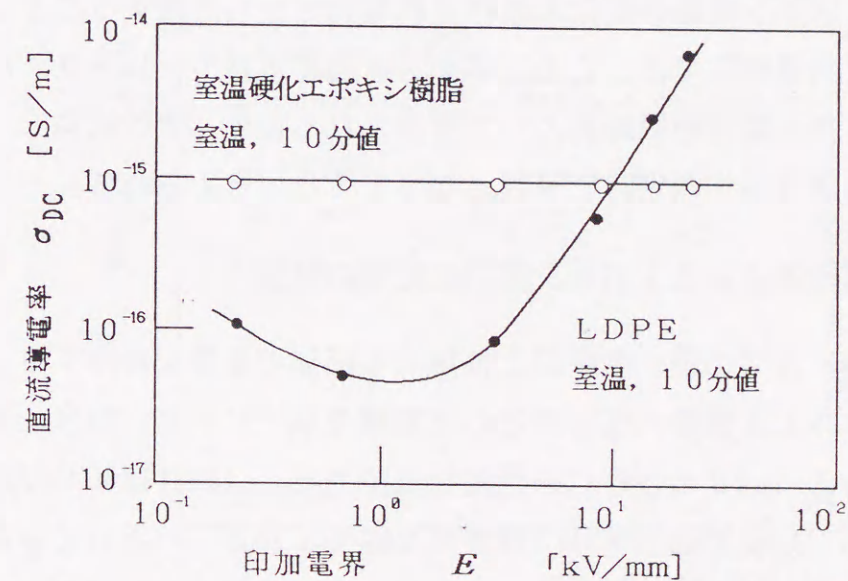


図8.3 エポキシ樹脂とLDPEの直流導電率の電界依存性  
Fig.8.3. Electric field dependence of  $\sigma_{DC}$  of epoxy resin sample.

した結果を図8.4に示す。0.8kV/mmという、ポリエチレンフィルムなどの無極性高分子試料では  $\tan\delta$  の時間依存性による減少が現れなかった低電界においても、 $\tan\delta$  およびCの何れも時間経過とともに大きく変化している。

次に、この試料の温度特性を図8.5に示す。室温硬化したエポキシ樹脂試料の  $\tan\delta$  値は $10^{-2}$ オーダーであり、60°C付近に大きなピークを有している。また、Cも大きく増加している。しかしながらこの試料を70°Cでポストキュアした後の温度特性(図8.5の破線)にはこのピークは存在していない。

以上の操作を厚さ40 $\mu$ mの室温硬化エポキシ樹脂試料に対して連続的に行った結果を図8.6(電界依存性)、図8.7(時間依存性)および図8.8(温度特性)に示す。図中の丸付き数字が測定の順番である。これらより、エポキシ樹脂の硬化反応に変化がなければ、電界依存性および時間依存性はほとんど示されないことが分かる。試料の硬化温度以上で測定を行うときには、温度特性や時間依存性として  $\tan\delta$  および容量の変化が生ずる。この変化は試料中の双極子の運動しやすさと関係しており、硬化反応の進行と密接に対応している。このことを示す例として、厚さ40 $\mu$ mの室温硬化エポキシ樹脂試料の40°Cにおける時間依存性の測定結果を図8.9に示す。 $\tan\delta$  およびCは一端増加した後、低下しており、これらの変化がポストキュアリングと対応していることが示唆される。

このように、エポキシ樹脂の硬化の進行を誘電特性から把握することも可能である<sup>5)</sup>。また、従来電極系では、このエポキシ樹脂がポリエチレンフィルムなどの無極性高分子材料の周囲絶縁媒質として使用されるとき、特に試料モールドの硬化温度以上での誘電特性測定時に問題となってくると考えられる。

### 8.3.2 新電極系によるエポキシ樹脂の影響の排除<sup>5)</sup>

エポキシ樹脂モールドの硬化温度以上に現れる前述の影響を排除する、新電極系によりLDPEフィルムの誘電特性を測定した結果を以下に示す。図8.10は、室温モールド試料の  $\tan\delta$  およびCの温度特性である。 $\tan\delta$  は60°C付近に損失ピークを有せず60°C以上では $1 \times 10^{-4}$ 程度で小さく、かつ、一定している。また、この電界依存性を示したのが図8.11である。従来電極系に比べて  $\tan\delta$  の値は低電界にて $1 \times 10^{-4}$ 程度とやや小さいが、電界依存性については、従来電極系の場合とほとんど同じである。

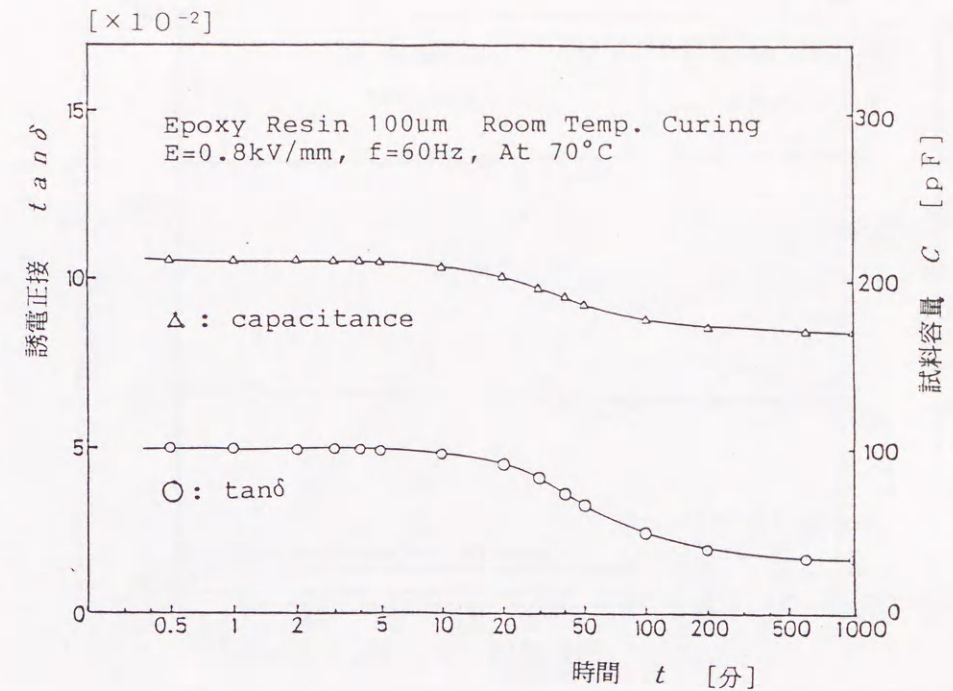


図8.4 室温硬化試料の70°Cにおける $\tan\delta$ およびCの時間依存性  
Fig.8.4. Variation of  $\tan\delta$  and C with period of electric field application at 70°C, cured at room temperature.

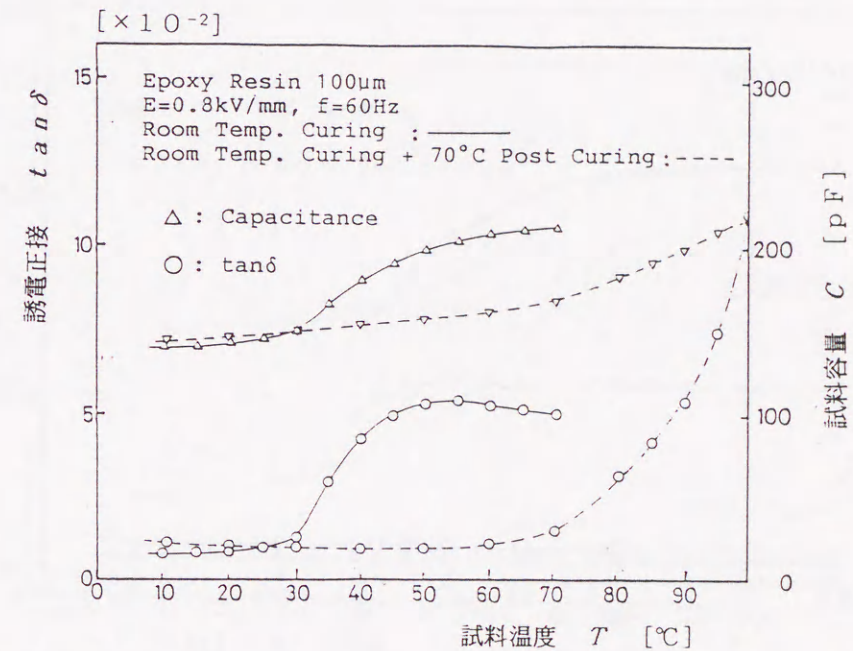


図8.5 室温硬化エポキシ樹脂試料の温度特性  
Fig.8.5. Temperature dependence of  $\tan\delta$  of epoxy resin, cured at room temperature.

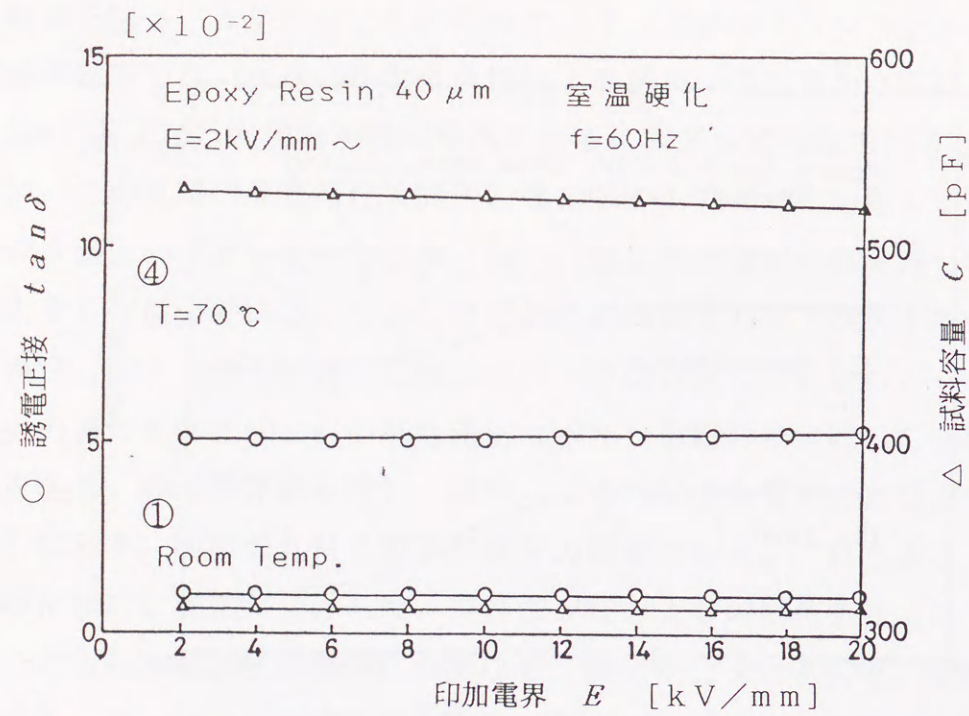


図8.6 エポキシ樹脂の $\tan\delta$ およびCの電界依存性  
Fig.8.6. Electric field dependence of  $\tan\delta$  and C of epoxy resin sample.

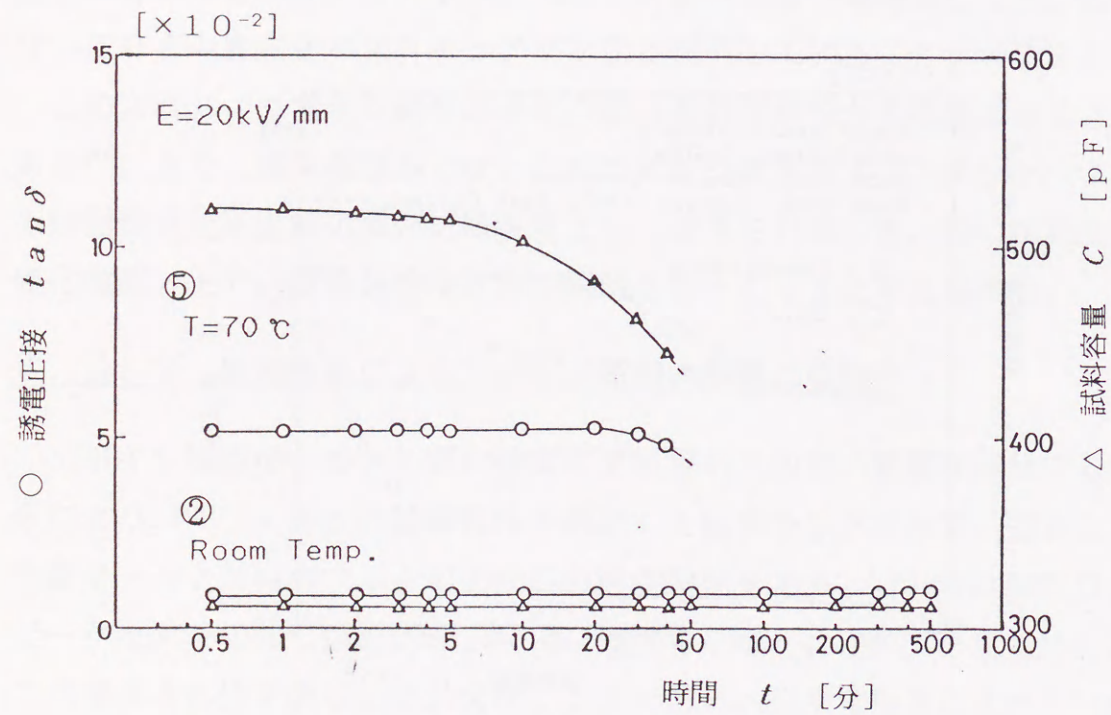


図8.7 エポキシ樹脂の $\tan\delta$ およびCの時間依存性  
Fig.8.7. Variation of  $\tan\delta$  and C with period of electric field application of epoxy resin sample.

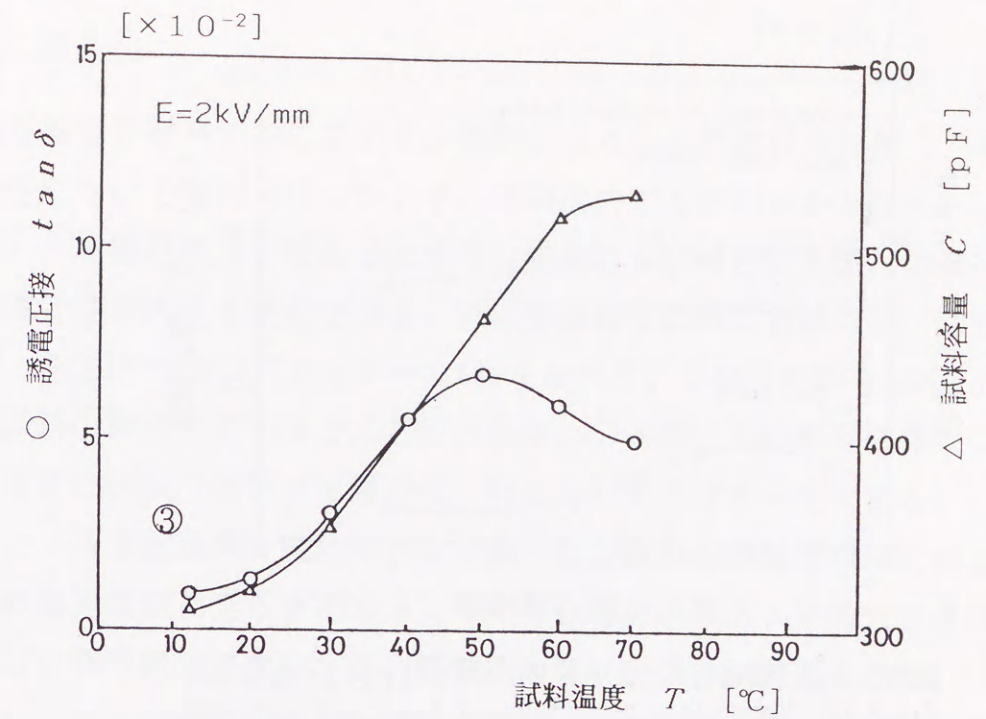


図8.8 室温硬化エポキシ樹脂試料の温度特性  
Fig.8.8. Temperature dependence of  $\tan\delta$  of epoxy resin, cured at room temperature.

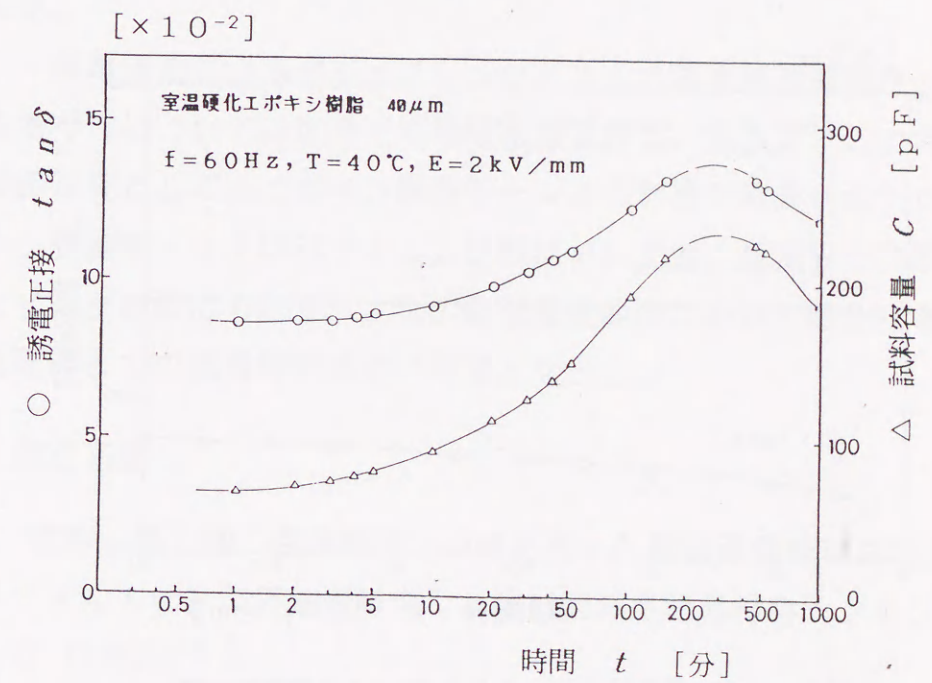


図8.9 室温硬化エポキシ樹脂の $\tan\delta$ およびCの時間依存性 (40 C)  
Fig.8.9. Variation of  $\tan\delta$  and C with period of electric field application of epoxy resin sample, cured at room temperature (at 40 C).



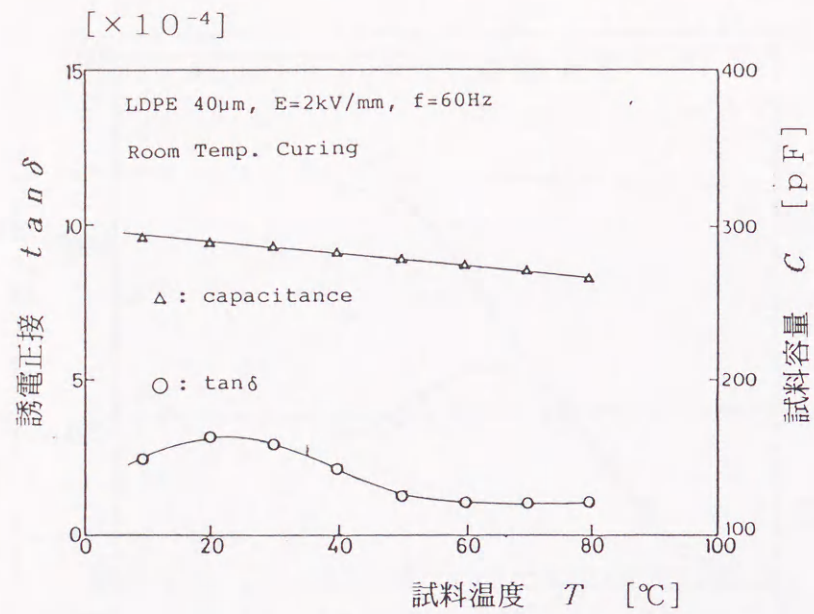


図8.10 新電極系によるPEの $\tan\delta$ およびCの温度特性  
Fig.8.10. Temperature dependence of  $\tan\delta$  and C of LDPE, with new designed electrodes.

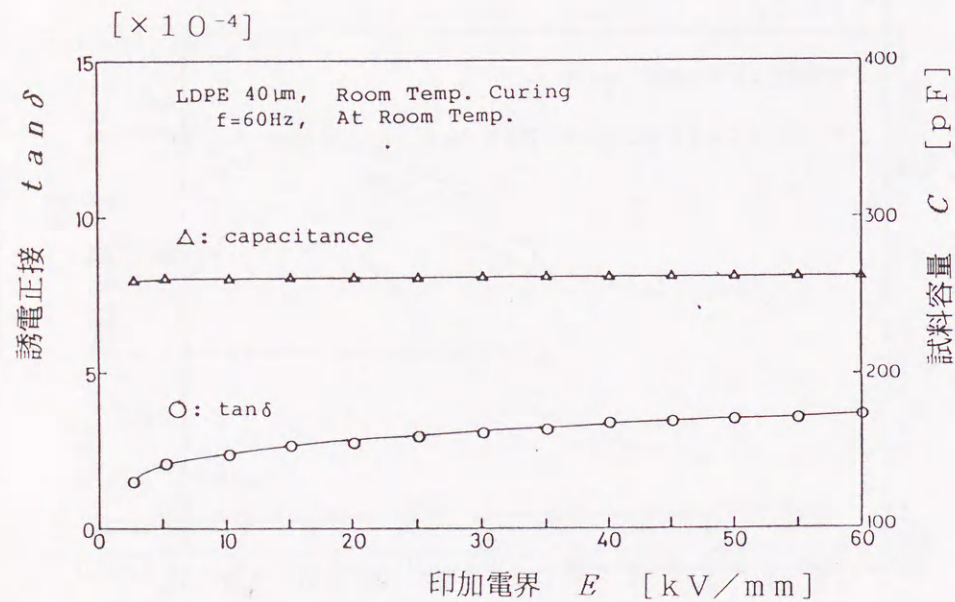


図8.11 新電極系によるPEの $\tan\delta$ の電界依存性  
Fig.8.11. Electric field dependence of LDPE, with new designed electrodes.

8.4 まとめ

有極性高分子材料であるエポキシ樹脂のフィルム状試料を対象に、その高電界誘電特性について検討を行った。その結果次のことが明らかとなった。

(1) 有極性高分子であるエポキシ樹脂は、試料自身の硬化の進行とともにその誘電特性を大きく変化させる。特に室温硬化試料においては、60 $^{\circ}$ C付近に大きなピークを持った $10^{-2}$ オーダーの $\tan\delta$ を示す。しかしながら $\tan\delta$ の電界依存性は、試料の硬化中でもほとんど示されない。また、その時間依存性は、試料硬化温度以下において測定する場合は、ほとんど変化せず一定である。

(2) 各測定温度で硬化後のエポキシ樹脂試料の直流導電率の測定結果は、比較的高電界領域に至るまでオーミックな伝導を示唆し、その大きさはLDPEフィルムなどと同程度の非常に小さい導電率を有することが確認された。

(3) 平行平板電極系の主電極端部での電気力線の乱れに伴う誘電特性測定上の影響は、主電極とガード電極に加え、ガードフィルム電極をいれた新電極系を採用することにより、試料外部（モールド試料においてはエポキシ樹脂中）への電気力線の侵入を抑え、より正確な低電界から高電界までの誘電特性測定が可能となった。

(4) 新電極系によるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性の測定の結果、その電界依存性については従来と同様な結果を得た。さらに、この電極系においては、周囲媒質としてのエポキシ樹脂モールドの影響が除去されたため、室温硬化エポキシ樹脂モールドLDPEフィルム試料においても、低電界での温度特性に高温側でのピークが認められず、より広範な温度範囲において部分放電の発生を抑制した高電界までの誘電特性測定が可能となった。

8.5 参考文献

- (1) 所 哲郎、橘 誠、長尾雅行、小嶋正光：“極低温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性”，第18回電気絶縁材料シンポジウム，II-2 (1985)
- (2) M.Kosaki, T.Tokoro, M.Nakamori & M.Nagao：“High Field Dielectric Dissipation Factor of Polyethylene”，Conf. Rec. of 1984 IEEE Int.

Sympo. on Elect. Insulation (Montreal) pp.81-84 (June,1984)

- (3) 遠山和之、所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「高温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性測定用新電極系の開発」、電気学会論文誌 A, 109巻, 7号, pp.311-317 (1989)
- (4) 所 哲郎、遠山和之、長尾雅行、小嶋正光：「無極性および有極性高分子材料の高電界誘電特性の測定」、第19回電気絶縁材料シンポジウム、III-1 (1986)
- (5) 所 哲郎、遠山和之、長尾雅行、小嶋正光：「エポキシ樹脂薄膜の高電界誘電特性」、電気学会全国大会 #321, (1986)
- (6) Z.N.Sanjana, et al. : "The Use of Dielectric Analysis to Study The Cure of a Filled Epoxy Resin", 0018-9367/81/1200-0496 IEEE, (1981)

## 第9章 交流損失電流成分の計測手法の開発

### 9.1 まえがき

一般に誘電材料の導電特性を調べる際には、直流電界に対しては導電率または抵抗率、交流電界に対しては  $\tan \delta$  または誘電損率を求める手法が用いられる。ここで誘電材料においては、その分極現象や空間電荷の形成などのため、厳密な意味での直流印加時の定常的な電流応答を測定するのは極めて困難である。したがって、一般には直流ステップ電圧印加後の適当な時間における電流値から、試料の導電率を決定することが多い。

一方、交流電界印加時の電流応答は、印加電界周波数に関係した誘電および導電特性を示すことになる。この交流電界下での損失には、直流電界下とは異なった交流電界下特有な現象が含まれていると考えられる。しかしながら、一般には  $\tan \delta$  という一周期の平均的な損失係数を測定するため、そこから得られる情報量は限られたものとなる。交流損失電流波形には本来、特に高電界領域において、電荷担体の印加電界（正弦波）に対して非線形な挙動に関連した情報が含まれている可能性が高いが、その測定の困難さから見過ごされているのが現状である。

無極性高分子であるポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）など誘電性試料の実使用条件を考えると、特に電力関係においては交流電界下での使用がほとんどである。今後ますますより高電界下での利用が多くなって行くものと考えられ、その使用温度も極低温<sup>(1)</sup>から室温以上までの広範にわたっている。このような使用条件に対しては室温付近の低電界領域ではあまり問題とならなかった誘電損失に対しても、直流高電界下、特にその高温側でより多くみられる非線形な導電損失機構に対応して、交流損失の増加が懸念される。

本論文は以上のような観点から、高分子電気絶縁材料の高電界誘電特性について検討し、その結果、主に無極性高分子試料に対して、交流印加電界の上昇に伴う  $\tan \delta$  の変化（ $\tan \delta$  の電界依存性）や高電界印加時間の経過に伴う  $\tan \delta$  の変化（ $\tan \delta$  の時間依存性）などを見だし、詳細な報告をしてきた<sup>(2)(3)</sup>。今までの商用周波数領域における高電界誘電特性の研究により、交流高電界下においても電荷担体密度または移動度の増減に伴う交流損失電流成分の変化が、高電界  $\tan \delta$

の各種依存性に寄与していると考えられた。従ってこれらの損失電流波形には、電荷担体の振舞いに関連した波形ひずみによる高調波成分が含まれていると予想される。

この様に交流電界下の損失電流波形には、損失機構に対する有益な情報が多く含まれている可能性が高い。しかしその測定は、試料の容量成分に流れる充放電電流に比べて損失電流はその $\tan \delta$ 倍、例えば無極性高分子では充放電電流の $10^{-4}$ オーダーの大きさと極めて小さいことと、極微小電流に対する測定系の応答速度の関係などから、その分離観測は一般に極めて困難である。従って交流損失電流波形の観測としては、充電電流成分を抑えるために印加電界の周波数を低下させた、超低周波応答が観測されている程度であり<sup>4)</sup>、商用周波数領域における損失電流波形の観測はほとんど成されていない。

本章では、この誘電性試料の商用周波数における損失電流波形を、試料の容量成分による充放電電流から分離し、観測する手法の開発について述べる。この手法を用いて、損失電流波形の形状の変化を捉えつつ $\tan \delta$ の各種依存性を測定することにより、各々の依存性に関連した損失発生機構に対して、キャリアの振舞いや誘電緩和などがどの様に関係しているのかについての情報を得ることが可能になる。また、ポリエチレンおよびエポキシ樹脂に対してこの手法を実際に適用した結果についても報告する。

## 9.2 試料および実験方法

### 9.2.1 試料

誘電特性測定および損失電流波形検出方法の確認および校正のための模擬的試料として、標準コンデンサ ( $C_x$ : 1000pF) と高抵抗 ( $R_x$ : 1000M $\Omega$ ) の並列回路 ( $\tan \delta$  の計算値:  $\tan \delta_x = (\omega C_x R_x)^{-1} \doteq 26.5 \times 10^{-4}$ ) を用いた。

無極性高分子試料としては、公称厚さ40 $\mu$ mの低密度ポリエチレン (LDPE、ユカロンLK-30: 密度 0.918 g/cm<sup>3</sup>) フィルムを用いた。これらにAuを真空蒸着することにより平行平板同心円状電極系を形成し、導電性ペイントによりリード線を取り出した。その後、高電界下での気中部分放電抑制のため試料全体を室温硬化型のエポキシ樹脂 (アデカレジジン EP-4100 + アデカハードナー EH-531: 100

部+60部) でモールドすることにより高電界までの測定を可能にした。試料形状を図9.1に示す。

また、有極性高分子試料としては、この試料モールドに用いているエポキシ樹脂を用いて、PE試料と同じ電極形状の試料を作製し測定した。

以上校正用の模擬試料も含めた3つの試料は、それぞれ線形な損失機構、キャリアの移動にともなう導電損失機構および双極子の分極緩和にともなう誘電損失機構を代表するものとして採用した。

### 9.2.2 実験方法

高電界までの $\tan \delta$ の測定は電流比較型のブリッジ (CCB: CURRENT COMPARATOR BRIDGE, 双信電機1210-A) にて行った。その測定システムを図9.2に示す。試料 $C_x$ に流れる電流 $I_x$ と、標準コンデンサ $C_s$ で決定された電流 $I_s$ を位相調整回路 $C_B$ で分流させた後の電流 $I_{s1}$ とを変成器部分で比較し、両者の間の位相角 ( $\tan \delta$ ) とその大きさ (C) の同調を取るものである。この同調状態の検出には、同調検出増幅器 (Gen. Rad. Type 1232-A: 最大電圧利得 100dB、FLATレゾ; 周波数帯域  $\sim 15$ kHz、2~6%) を用いている。

なお、今回用いた誘電特性測定系の実測定状態における最小感度は次の通りである。

$$\tan \delta \text{ 値} : 1 \times 10^{-6}$$

$$\text{容量値} : 0.001 \text{pF}$$

### 9.3 損失電流成分の観測方法とその原理

損失電流成分の観測原理を図9.3に示す。交流高電界印加時における試料の電流成分 $I_x$ から充電電流成分 $I_{xc}$ をCCBにより取り除き、損失電流成分 $I_{xr}$ に対応する検出波形Dの観測を行うものである。すなわちCCB同調後、ブリッジの $\tan \delta$ ダイヤルを0に戻し、その不平衡電流成分による検出波形の観測を行うものである (以後、この方法で検出増幅器より得られた波形を単に、検出波形Dと記述する)。また、検出増幅器 (Det. Amp.) は、選択増幅用のフィルターを通さず (FLATレゾ)、メーターはリニアスケールに設定しておく。このことにより、非線形な損失電流成分の発生を観測できる様になる。

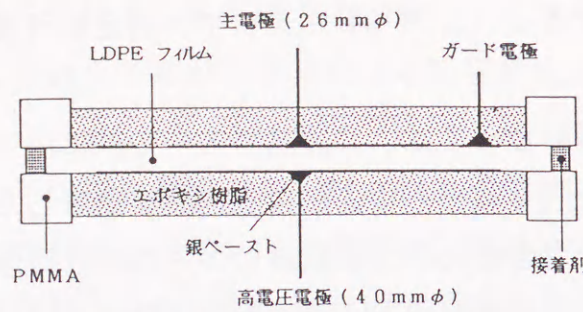


図9.1 試料形状  
Fig.9.1. Sample for measurement of high field  $\tan \delta$ .

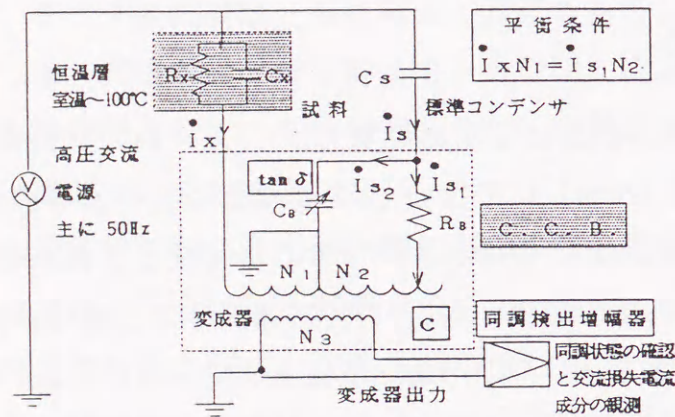


図9.2  $\tan \delta$ 測定用CCBシステム  
Fig.9.2. System of the current comparator type capacitance bridge for  $\tan \delta$  measurement.

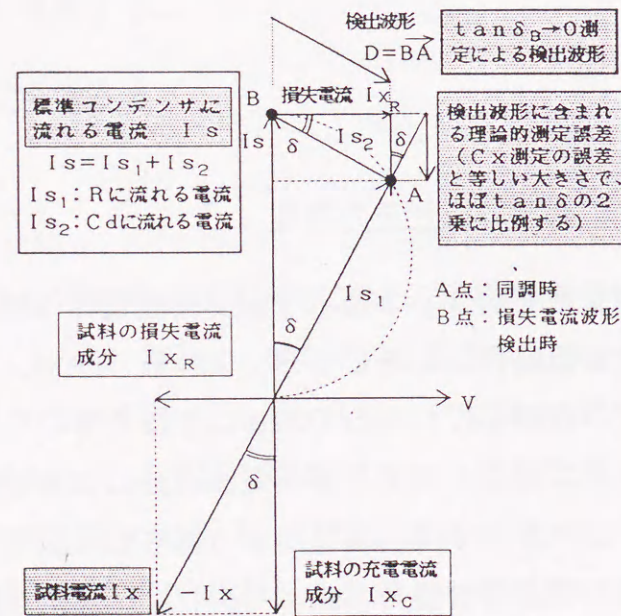


図9.3 損失電流の計測原理  
Fig.9.3. Principle of new method for measuring ac dissipation current.

このようにして得られた検出波形には、変成器および検出増幅器の周波数特性や、それらの入出力インピーダンスに関係した影響が含まれることになる。従って損失電流波形が特に高調波成分を含んだ歪んだ波形である場合には、検出波形Dは損失電流波形そのものを表わさなくなる。これらの影響を取り除く方法については考察にて詳しく記す。

### 9.4 実験結果

#### 9.4.1 不平衡成分検出結果

一般に商用周波(60Hz)に対しては、ブリッジを同調後その  $\tan \delta$  ダイヤルの設定値 ( $\tan \delta$ ) または 容量ダイヤルの設定値 (C) を変化させた場合、前者の  $\tan \delta$  ダイヤルの変化に対しては、 $\tan \delta$  を同調値より小さくした場合は印加電圧波形より90度進んだ検出波形が、逆に大きくした場合には90度遅れた波形が観測された。また、後者の容量C を同調値より小さくした場合は 印加電圧波形と逆相の検出波形が、逆に大きくした場合には印加電圧波形と同相な検出波形が観測された。これらの様子の一例として、エポキシ樹脂試料に対する波形をA/Dコンバータで取り込んだ結果を図9.4に示す。これら4つの位相の変化の様子は、図9.5の不平衡状態における検出波形Dの変化の様子のベクトル図より理解することができる。たとえば、試料容量Cxに対してブリッジの容量ダイヤルCを過大評価した場合 ( $C > C_x$ ) には、 $\tan \delta$  ダイヤルの増加に伴い④、⑤、⑥、⑦の不平衡電流に関係した検出波形が順番に観測されることになる。言い換えれば、この検出波形の位相の変化を観測することにより、より正確にブリッジの同調を取ることが可能となる。また模擬試料 ( $C_x R_x$  並列回路:  $\tan \delta_x \approx 26.5 \times 10^{-4}$ ) に対してCCB同調後、 $\tan \delta$  ダイヤルをゼロに戻したときの検出波形Dの一例を図9.6に示す。検出波形Dは印加電圧波形Vよりほぼ90度進んだ正弦波であることが確認される。

以上のように、この損失電流波形の観測方法においては、60Hzの電界印加に対して印加電圧Vより90度進んだ検出波形Dが観測されることがわかる。

すなわち、検出系の伝達関数によって、本来、電圧波形と同相な損失電流波形が入力されているにもかかわらず、この入力波(不平衡電流成分)とは位相及

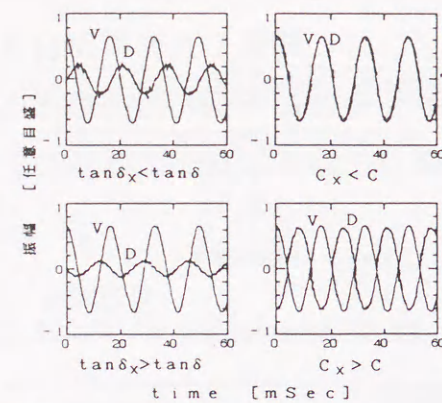


図9.4 不平衡状態の検出波形  
Fig.9.4. Detected waveform at unbalanced condition.

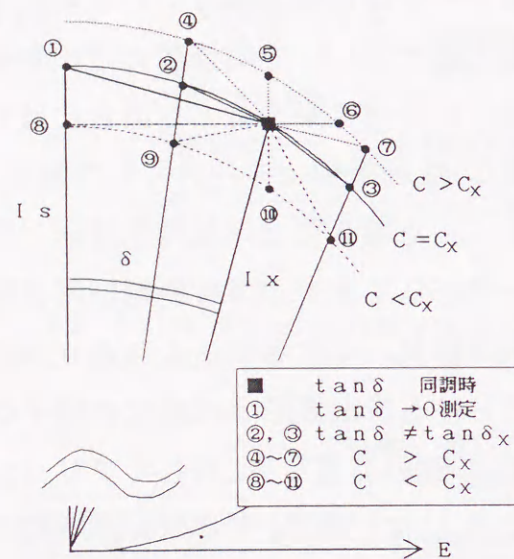


図9.5 不平衡状態のベクトル図  
Fig.9.5. Vector diagram at unbalanced condition.

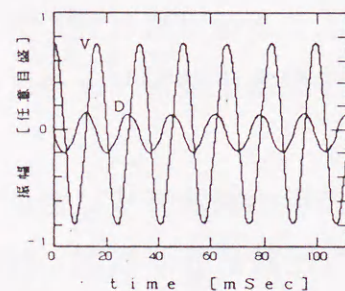


図9.6 CR並列模擬試料の検出波形の一例  
Fig.9.6. Detected waveform(D) and applied voltage(V) of CR parallel circuit.

び振幅の異なった検出波形が観測されることになる。なお、この位相及び振幅を含んだ検出系の伝達関数については考察にて詳しく述べる。

### 9.4.2 LDPEおよびエポキシ樹脂の損失電流検出波形

図9.7に無極性高分子であるLDPEフィルムの80℃における検出波形Dの測定結果およびそのFFTによる周波数成分評価結果の一例を示す。低電界印加時の結果(a)は90度進んだ損失電流波形がほとんどであるが、直流的な導電損失機構と関係した比較的大きな  $\tan \delta$  値の上昇が観られる高温・高電界印加時<sup>(2)(5)(6)</sup>の結果(b)は高調波成分を含んだ歪んだ波形となっている。これに対して、有極性高分子であるため大きな  $\tan \delta$  値を与える図9.8のエポキシ樹脂による測定結果では、印加電界の高低にかかわらず、高電界印加時においても90度進んだ正弦波成分のみが観測される。なお参考までに図9.9に、LDPEおよびエポキシ樹脂の典型的な  $\tan \delta$  の電界依存性を示しておく。LDPEでは室温領域および高温領域それぞれに、各々特徴的な電界依存性が見られるのに対して、エポキシ樹脂では両者の温度領域ともほとんど電界依存性は見られない。

これらのことは、高電界印加に伴う  $\tan \delta$  の変化を考える場合、LDPEの室温領域においては主に交流電界下特有なキャリアの励起を伴った導電損失の増加がこれに対応し、一方高温領域においては特に高電界側で、これに加えて直流的なキャリアの注入やその移動に関係した、印加電界に対して非線形な損失電流成分の急増が生じていることを意味する。

これに対してエポキシ樹脂では、印加電界上昇に対してもランジュバン関数の式などから、室温以上の温度領域では電界に対してほぼ線形と考えられる双極子の分極損失成分が主である可能性を示唆しているものと考えられる。

### 9.5 検討

一般に誘電体に交流電界を印加した時に流れる電流は、その抵抗成分に流れる損失電流成分と容量成分に流れる充電電流成分とに分けられる。これらの比が  $\tan \delta$  であり、その大きさは、無極性高分子では  $10^{-4}$  程度と非常に小さなものとなる。従ってこの損失電流成分のみを分離観測することは極めて困難である。そのため損失を評価する方法としては、損失の印加電界の一周期に対する平均的値で

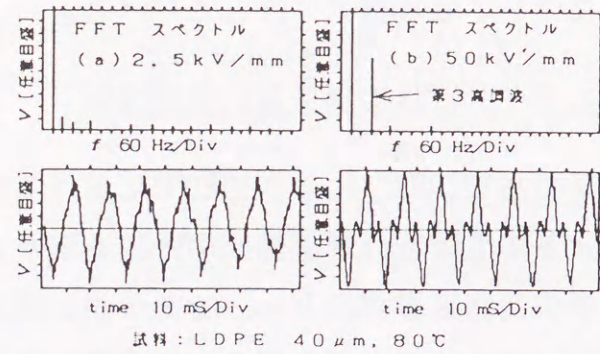


図9.7 LDPEの検出波形  
Fig.9.7. Detected waveform of LDPE.

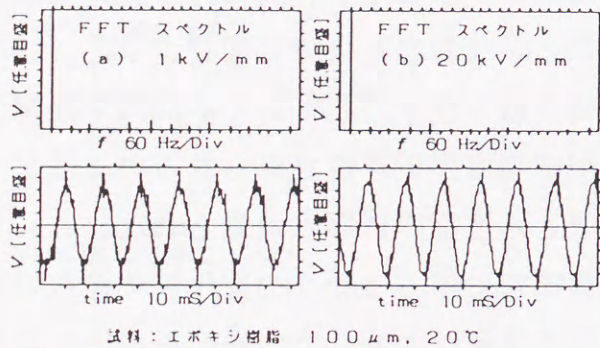


図9.8 エポキシの検出波形  
Fig.9.8. Detected waveform of epoxy resin.

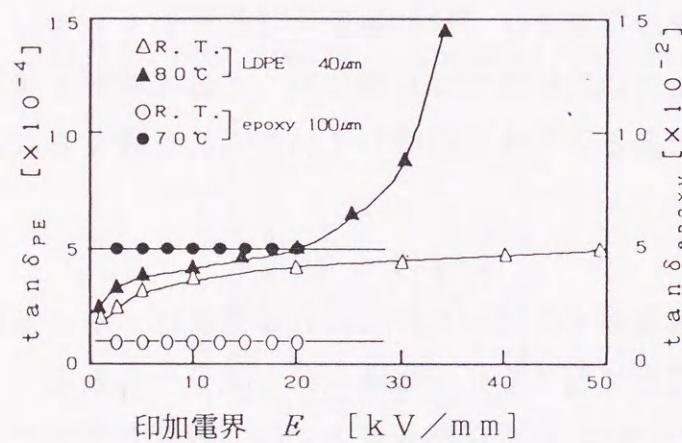


図9.9 LDPEおよびエポキシ樹脂のtan δの電界依存性  
Fig.9.9. Electric field dependence of tan δ of LDPE & epoxy resin.

ある  $\tan \delta$  の測定が、熱量計測法<sup>(7)</sup>、ブリッジ法などを用いて行われるのみであった。

一方、これまでの検討の結果、無極性高分子試料であるPEやPPにおいて観測される  $\tan \delta$  の電界依存性や時間依存性は、主に損失電流成分の変化がこれに対応していることが明らかとなっている<sup>(2)</sup>。この  $\tan \delta$  の電界依存性はさらに、図9.9にも明らかなように、緩やかな増加を示す部分と 50~60℃以上の高温領域における高電界側で急増を示す部分とに大別される。これらにはそれぞれ、交流電界下特有なプールフレネル効果などによるキャリア密度の増加機構と直流印加の場合と同様な非線形導電損失機構が関与していることが示唆されている<sup>(3)</sup>。

しかしながら、この交流高電界下における損失電流成分の変化に対して、双極子等の分極遅れの変化、または、キャリアの移動に伴う導電損失の非線形な変化の観点から検討を加えるには、平均的損失を意味する  $\tan \delta$  の測定および直流電界下における導電率の測定だけでは不十分であるのが現状であった。従って、この交流電界印加時の損失電流成分のみを分離観測することが出来れば、交流高電界下での電荷担体のふるまいや、高電界誘電損失機構の解明に対して、重要な情報が得られることが期待される。

### 9.5.1 損失電流成分観測方法について<sup>(8)(9)(10)</sup>

誘電性試料の交流損失電流成分の分離・観測手法としては、

1. ロックインアンプや差動増幅器によるアナログ的方法
2. A/DコンバータとFFTによるデジタル的方法
3. 今回提案した方法

等が考えられるが、1および2の方法は測定系の分解能、高電界印加時の測定の便易性、および、非線形応答波形観測の可否などから、その実施には困難が伴うものと考えられる。したがって、筆者らはこの観測手法の一つとして、非常に小さな  $\tan \delta$  の値を高電界下において測定するための高電圧  $\tan \delta$  測定用ブリッジを利用する方法を考案した。この手法により、非線形損失電流成分の発生がPEの交流高電界印加時にも存在していることが確認された。しかしながら、この手法の問題点として、前述した測定検出部の周波数特性により、高調波を含んだ損失電流の入力に対しては損失電流波形そのものを直接観測できないことがあった。

すなわち、非線形な電流成分に関係した高調波成分の入力に対しては基本波成分に対する位相や振幅とは異なった位相及び振幅の応答波形が検出され、検出器出力にはそれらの合成波形が観測されることになる。

そこで、この測定系の伝達関数（周波数・位相振幅特性）を評価した結果と、FFTおよび逆FFTの手法を利用することにより、検出波形を各周波数成分に分離し、それぞれの成分の伝達関数を考慮に入れて、損失電流波形を評価する手法の確立を試みた。すなわち、損失電流波形の導出は、ブリッジおよび検出増幅器の周波数・位相振幅応答特性を評価することにより、その伝達関数  $f$ （入力不平衡電流の各周波数成分の振幅、位相、周波数および検出増幅器のゲインなどに関係する）を求め、検出波形  $D$  に対してその逆関数  $f^{-1}$  による変換を行うことによった。

伝達関数  $f$  は、CCBの  $I_s$  辺を開放とし、 $I_x$  辺には損失電流の大きさに対応した電流 ( $I_{Loss} = \omega C V \times \tan \delta \doteq 1 \times 10^{-7} [A]$ ) を入力し、そのときの検出電圧波形の振幅、入力波形との位相差を各周波数で測定することにより求めた。ここで本論文における伝達関数の利得  $A$  および位相差  $\theta$  は、この損失電流波形観測システムへの入力不平衡電流成分  $I_x [A]$ 、そのときの検出増幅器の出力電圧  $D [V]$  を用いて、

$$A = 10 \times \log_{10} \frac{D}{I_x} \quad [dB] \quad (9.1)$$

$$\theta = \text{出力波形の位相} - \text{入力波形の位相} \quad [^\circ] \quad (9.2)$$

として便宜上定義した。ただし、 $I_x$  および  $D$  はそれぞれ周波数  $\omega$  の正弦波実効値である。以上の事を検出増幅器のいくつかのゲインに対して行った。この伝達関数の例を図9.10に示す。例えば検出波形の位相に関しては、印加電界の周波数が400Hzでは、60Hzの時とは逆に電界に対してほぼ90度遅れた検出波形が観測されることが分かる。このように、位相・振幅共に入力電流の周波数により大きく変化しており、このことが高調波成分を含む損失電流波形を直接検出することを困難にしていた。

次に、この伝達関数の評価結果とFFTおよび逆FFTによる損失電流波形評価手法（プログラム）が妥当なものであるかを確認した。ブリッジの不平衡電流

成分（損失電流成分に対応する）として図9.11(a)の三角波を入力した場合の検出波形  $D$  を図9.11(b)に、また、この検出波形から入力電流波形を伝達関数  $f^{-1}$  により評価した結果を図9.11(c)に示す。検出波形は入力波形と比べて大きく変化するが、その検出波形から評価した入力波形(c)は実際の入力波形(a)を、比較的良く再現していることが分かる。

なお図9.11(c)における波形の再現性を更に向上させ、より正確な損失電流波形の解析を行うためには、現在評価している測定系の伝達関数の周波数領域を更に高周波数側へ拡張することや、A/D変換による波形量子化精度の向上、および、取り込み波形のアベレージングなどによる入力波形中のノイズ成分の低減などを行うことが考えられる。

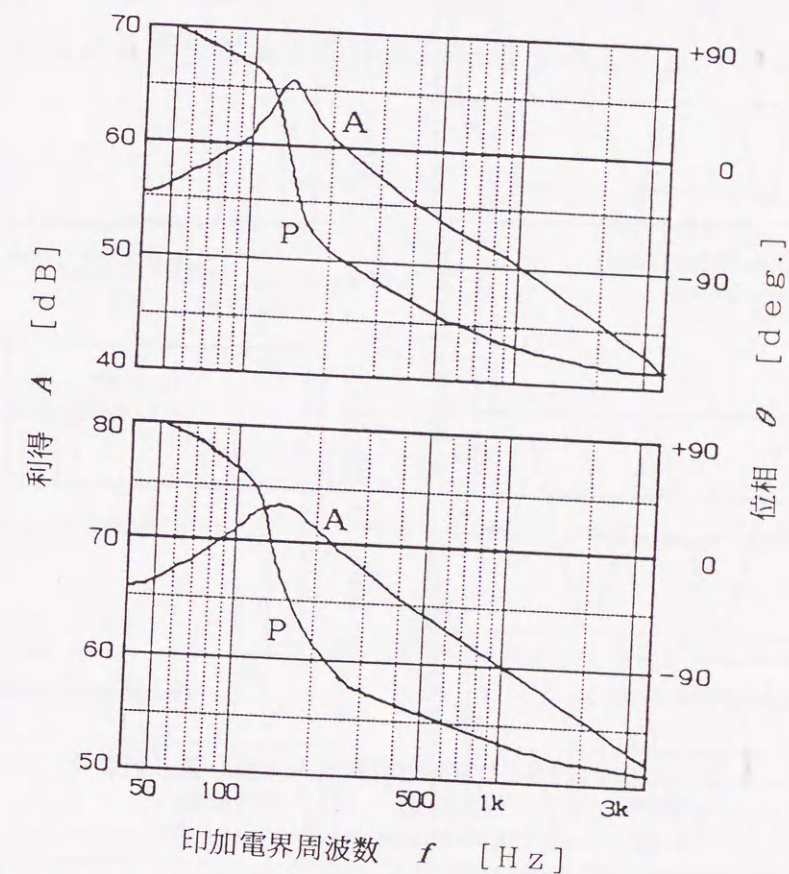


図9.10 検出回路の周波数特性  
Fig.9.10. Examples of frequency response of measuring system at different gain levels of detecting amplifier.

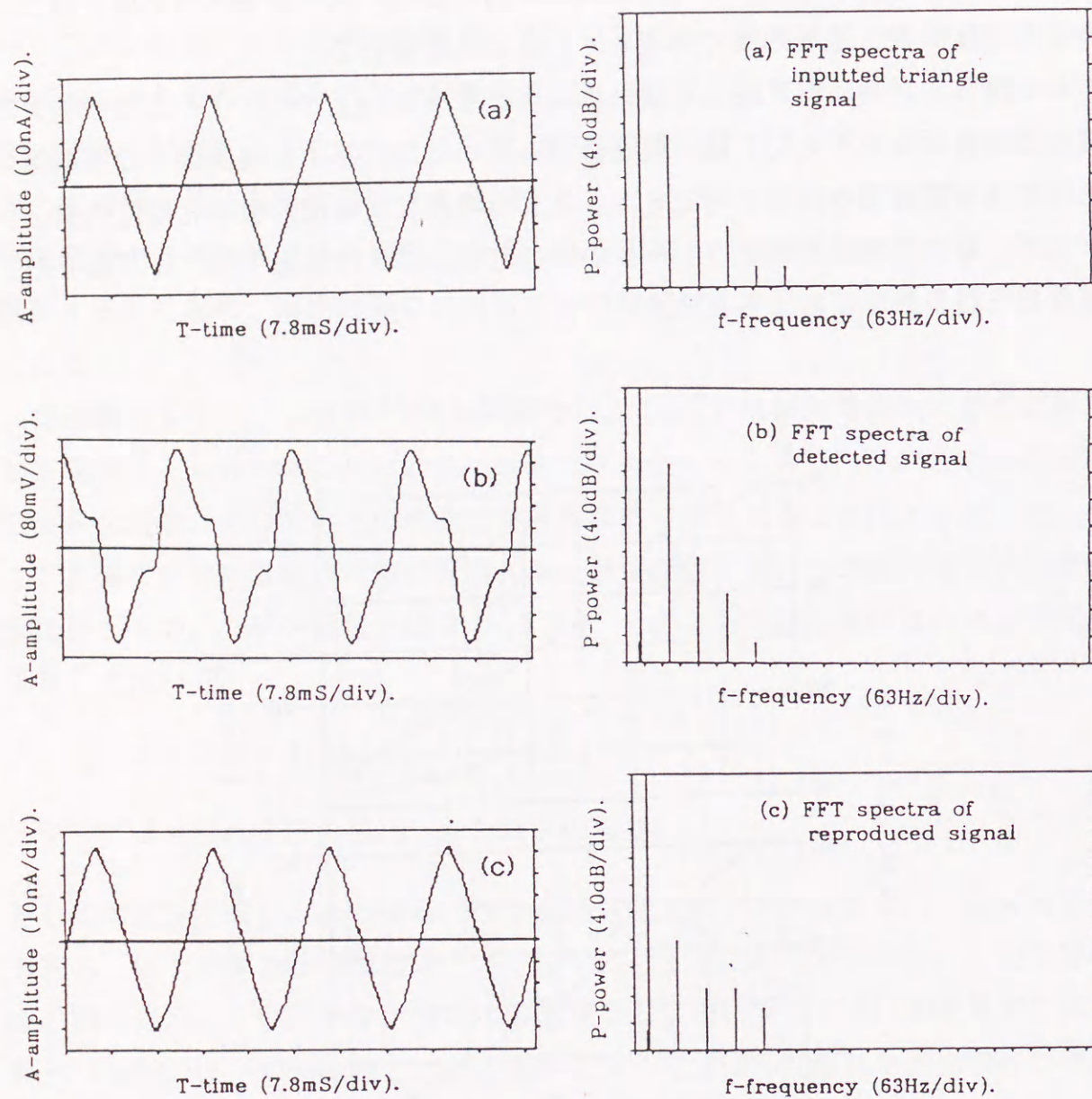


図9.11 三角波入力による検出波形と入力波形導出結果  
 (a) 入力波形, (b) 検出波形, (c) 導出波形  
 Fig.9.11. Examples of the inputted signal (a), the detected signal (b) and the reproduced to-be-inputted signal (c).

一方、ブリッジは本来の使用法においては、測定周波数にて検出波形が0となるように選択増幅して同調を取るため、図9.10のように測定系の伝達関数に周波数特性が存在しても測定上問題となることはない。しかし、非線形応答による高調波成分を同時に評価しようとする場合には、この伝達関数を評価しておく必要が生ずる。また、 $\tan \delta$ の電界依存性や時間依存性の変化の形と、この手法によって求めた損失電流の電圧と同相な基本波成分のみの大きさの変化の様子は良い一致を示すことが確認されている。このことは、ブリッジが $\tan \delta$ として損失電流波形の波高値などではなく、基本波成分のみの同調を取っていることを意味している。なお、電圧波形が基本波成分のみの場合、その損失は電流波形の基本波同相成分のみを考慮すればよいことは、交流理論からもすでに明らかである。

9.5.2 誘電性試料の交流損失電流成分の評価

無極性高分子であるLDPE試料と、有極性高分子であるエポキシ樹脂試料の、本章で述べた手法による損失電流波形評価結果の一例を図9.12に示す。

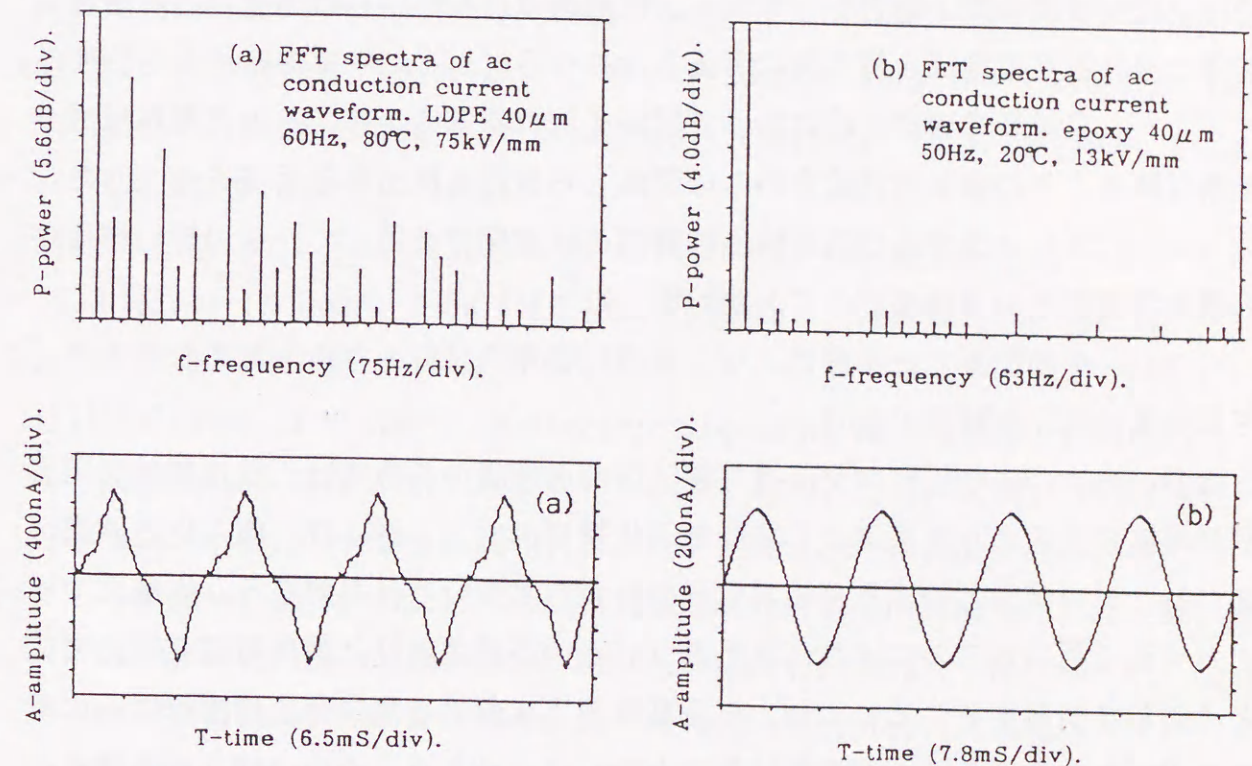


図9.12 逆関数による損失電流波形計算結果の一例 (LDPE)  
 Fig.9.12. High field ac dissipation current of LDPE film (a) and epoxy resin (b).



これより、今回評価した損失電流波形は  $\tan \delta$  の電界依存性が強く観測される条件において、非線形電気伝導に関係した高調波成分を含んでいることが確認できる。すなわち、高温領域における交流高電界印加に伴うLDPEの  $\tan \delta$  の急増は、直流導電率の測定結果や高温高電界領域における  $\tan \delta$  の測定結果から予想されたとおり、高電界下での非線形導電損失電流成分の急増に伴う損失の増加によりもたらされていると考えられる。

一方、エポキシ樹脂に対しては、直流および  $\tan \delta$  測定結果からも予測されたように<sup>9)</sup>、その損失電流成分としては誘電分散に関係していると考えられる基本波成分のみを得る。これら損失電流波形の基本波成分の位相はもちろん電圧波形と同相である。

### 9.6 まとめ

以上に述べた損失電流の測定・観測方法と変換方法とを用いることにより、誘電体試料に交流電界を印加した場合の損失電流波形を高調波成分を含んだ非線形応答時も含めて観測し、評価することが可能となった。なお、この手法は原理的には交流正弦波印加の場合だけでなく、任意の電圧波形印加時の試料の等価容量成分に流れる充電電流を打ち消す手法となりうる。以下に本章の結果を要約する。

(1) 交流高電界印加時において試料を流れる電流から、その充電電流成分を取り除き、その損失電流成分のみに関係した波形を検出する手法を確立した。

(2) ブリッジおよびその検出増幅部の伝達関数を用いて、この検出波形から損失電流波形の評価を行うことが可能となった。

(3) 今回提案した手法により、実際に誘電性試料の非線形電気伝導を含んだ損失電流波形を観測できた。

なお、今後のより正確な交流損失電流波形の評価のためには、伝達関数の周波数領域拡張やA/D変換による波形量子化精度の向上、および、取り込み波形のアベレージングなどによるノイズ成分の低減などを行う必要がある。本論文で述べた手法を用いることにより、高電界  $\tan \delta$  の各種依存性と損失電流波形の変化との対応を検討することにより、交流高電界下における損失発生機構解明への新たな手がかりを得ることが可能になるものと考えられる。この  $\tan \delta$  の各種依存性と損失電流成分の詳細な関係については次の第10,11章にて報告する。

### 9.7 参考文献

- (1) M. Kosaki & K. Horii : "A DESIGN OF POLY-ETHYLENE INSULATED SUBGVA SUPERCONDUCTING POWER CABLE", ICEC9 p.146 Kobe, Japan (1982)
- (2) 所 哲郎、清水秀己、長尾雅行、小嶋正光 : 「ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 105巻, 9号, pp.463-470 (1985)
- (3) 所 哲郎、遠山和之、長尾雅行、小嶋正光 : 「無極性および有極性高分子材料の高電界誘電特性の測定」、第19回電気絶縁材料シンポジウム、III-1 (1986)
- (4) 宮入圭一 : 「ポリエチレンテレフタレートフィルムの超低周波応答」、電気学会論文誌 A, 59-A88, 104巻, 12号, pp.716-720 (1984)
- (5) 所 哲郎、遠山和之、田草川守、長尾雅行、小嶋正光 : 「高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 110巻, 6号, pp.101-107 (1990)
- (6) 遠山 他 : 「ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」、昭和63年電気学会全国大会 #326、(1988)
- (7) P.S.Vincett : "Calorimetric measurement of very low dielectric loss at low temperatures", Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D), SER.2, Vol.2, pp.699-710 (1969)
- (8) A.C.Lynch : "Unbalanced a.c. bridges for the measurement of dielectric loss", Proc. IEE, Vol.124, No.2, February pp.188-192 (1977)
- (9) G.Krause, K.Möller : "Dielectric Phenomena in Semicrystalline Polymers", IEEE Trans. on EI, Vol.24, No.2, April pp.215-222 (1989)
- (10) G.Krause, S.Göttlich, K.Möller and D.Meurer : "Space charge phenomena in partially crystalline polymers; On-line measurements of charge carrier motion under high ac field stress", The 3rd Int. Conf. on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD'89), Trondheim Norway, pp.560-564 (1989)

## 第10章 油-フィルム複合絶縁系のガルトン効果と交流損失電流波形

## 10.1 まえがき

一般に、絶縁材料の誘電および導電損失機構には印加電界に対する非線形性が含まれることがある。従って交流電界下における損失電流波形にも、その非線形性と対応した誘電損失機構に対する有益な情報が多く含まれていると考えられる。この非線形性は、交流電界下においては  $\tan \delta$  の電界依存性という形で測定されることが多い。たとえば、積層油浸絶縁系などにおいては、印加電界の上昇とともに  $\tan \delta$  が低下することがあり、ガルトン効果として知られている<sup>(1)</sup>。これは油中イオンなどの電荷担体が、交流印加電界の半周期ごとの極性反転の前に移動障壁まで到達し、全周期にわたって導電損失に寄与できなくなることによると考えられている。しかしながら、このガルトン効果による非線形交流損失電流波形は、固体誘電体フィルムの超低周波応答<sup>(2)</sup>や液体誘電体薄膜の交流応答<sup>(3)</sup>などの特殊な場合に観測されているのみである。すなわち交流損失電流波形の測定は、比較的低電圧(10~100V)印加時で、かつ、 $\tan \delta$  の大きな(数パーセント以上の)試料に対してなされている。通常の油浸絶縁系において、ガルトン効果が観測される状態での交流損失電流波形の観測はこれまでなされた例はない。

誘電体試料の交流損失電流成分は、高電圧下においても試料の容量成分に流れる充電電流に比べて極めて小さいことが多く、その分離観測はかなり困難である。本論文第9章では、 $\tan \delta$  測定用の電流比較形高電圧  $\tan \delta$  - キャパシタンスブリッジ(CCB)を非同調状態で用い、これにデジタル信号処理技術を組み合わせた。このことにより、商用周波数領域における交流高電圧印加時の誘電材料の電流成分から充電電流成分を除去し、損失電流波形を分離・評価する手法の開発を進めてきた<sup>(4)</sup>。本章ではこの手法を用いて、油-フィルム複合絶縁系のガルトン効果に関係した非線形損失電流波形の観測を試みた結果について述べる。ガルトン効果に関係した非線形な損失電流成分の発生の様子を、印加電界及び周波数をパラメータとして観測することができた。

## 10.2 試料および実験方法

試料としては厚さ30 $\mu$ mの二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)フィルム(東レ製)×4層と室温で30分オゾナイザー酸化させた高圧絶縁油(三菱石油製)×5層のサンドイッチ構造を用いた。これを金蒸着により作成したエポキシ樹脂モールド上の平行平板電極系ではさみ込み、50、100、200および400Hzの交流電界を印加した。誘電特性の測定と損失電流波形の観測は、電流比較型の高電圧  $\tan \delta$  - キャパシタンスブリッジ(双信電機1210-A)を用いて行った。波形の取り込みには平均化処理可能な分解能8ビットのストレージオシロスコープ(岩通DS6612)を用いた。試料形状を図10.1に、測定系を図10.2にそれぞれ示す。交流損失電流成分の観測原理の詳細は前章で述べた。その概略は次の通りである。まず、交流電界印加時における試料の電流成分  $I_x$  のうちの充電電流成分  $I_{xc}$  と、標準コンデンサを流れる電流  $I_s$  とをブリッジ(CCB)中で平衡させる。このことにより損失電流成分  $I_{xr}$  のみに対応する検出波形の観測を行う。次に、あらかじめ評価しておいたブリッジおよび検出増幅器の伝達関数  $f$  を用いて、検出波形に対してその逆関数  $f^{-1}$  による変換を行うことにより、損失電流波形  $D$  を導出する。したがって本論文に於て損失電流とは、試料に流れる全電流から充電電流成分(印加電界を正弦波とした場合の基本波余弦成分)を除去した成分を意味するものとしている。

## 10.3 実験結果

油-フィルム複合絶縁系試料にて観測された、 $\tan \delta$  および試料容量  $C$  の印加電圧依存性の一例をそれぞれ図10.3と図10.4に示す。 $\tan \delta$  は全体として1%未満であり、印加電圧300~800V付近で極大を有した形となっている。この  $\tan \delta$  のピーク位置は高周波印加ほど高電圧側に移動している。いずれの周波数でも、より高電圧側では、印加電圧の上昇とともに  $\tan \delta$  は低下しガルトン効果の発生を示している。この  $\tan \delta$  の低下の割合は、ほぼ周波数に反比例している。低電圧領域を含めて  $\tan \delta$  は、全体的に高周波印加時ほど小さくなっている。

また、試料容量は低電圧側において  $\tan \delta$  と同様に増加し、一旦飽和の様子を示した後、再び増加する。低電圧側での容量の増加は、考察にて述べる実効キャリア密度の増加と関係しており、高電圧側での増加は、高電界の印加にともなう注

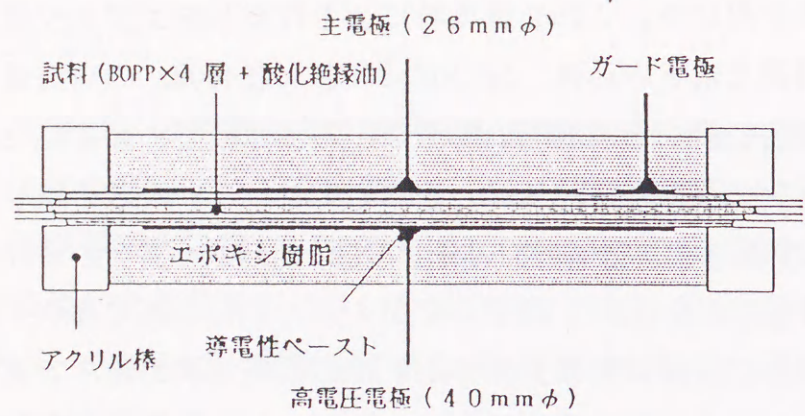


図10.1 試料形状  
Fig.10.1. Sample for measurement of high field dielectric property.

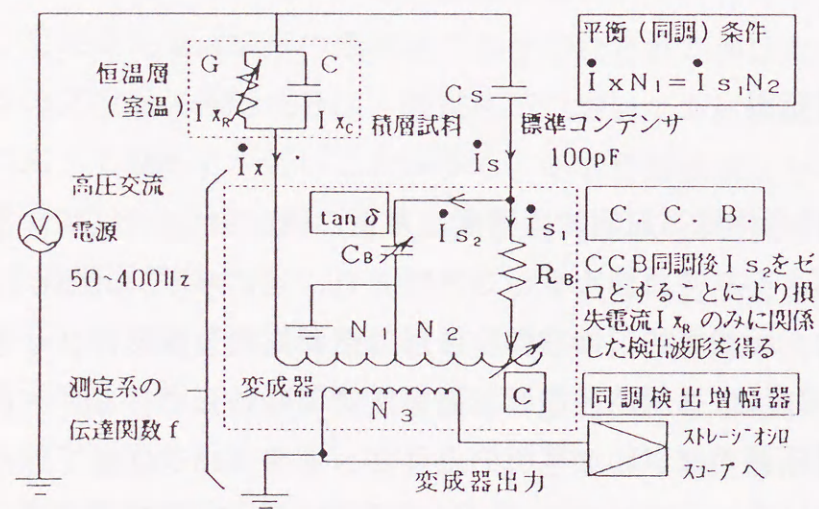


図10.2 高電界誘電特性測定用システム  
Fig.10.2. Measurement system for high field dielectric property.

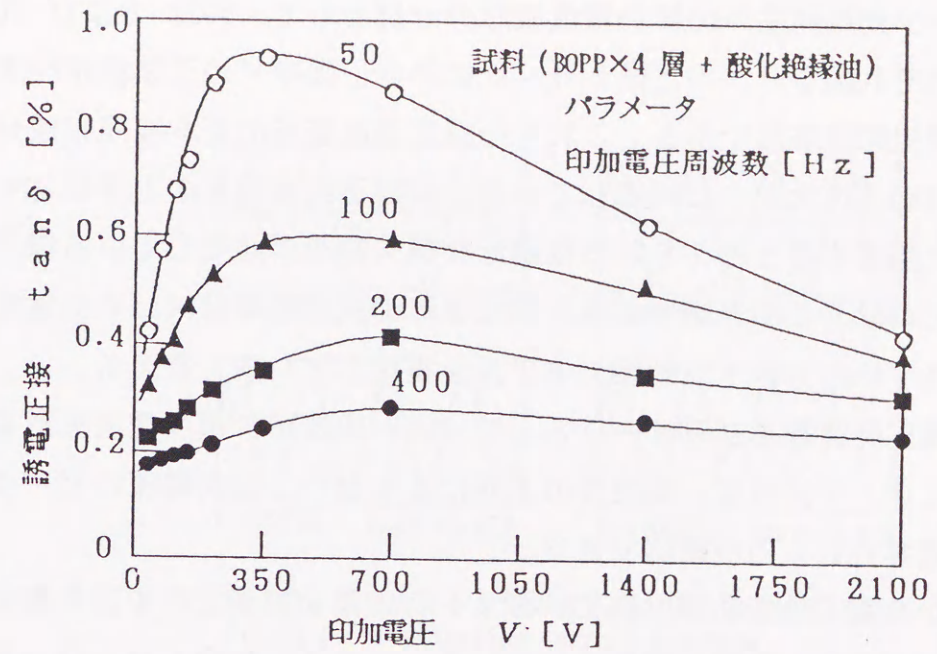


図10.3 BOPP-酸化絶縁油複合絶縁系のtan δの電界依存性  
Fig.10.3. Electric field dependence of tan δ of oil-film (BOPP) composite insulating system.

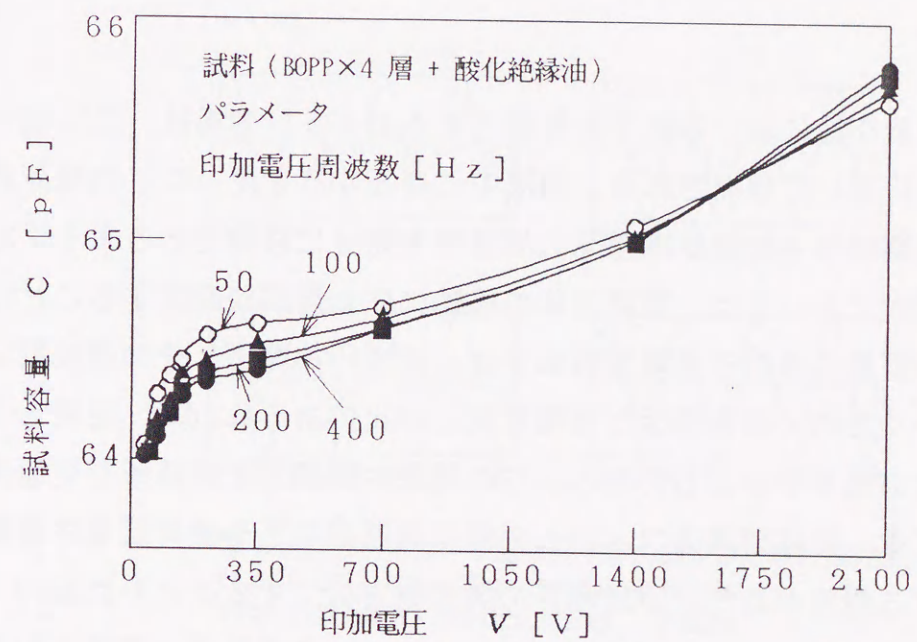


図10.4 BOPP-酸化絶縁油複合絶縁系の容量の電界依存性  
Fig.10.4. Electric field dependence of capacitance of oil-film (BOPP) composite insulating system.

入キャリアなどの増加によるものと考えられる。

次に、ガルトン効果発生時の損失電流波形の一例として、50Hz および 200Hz での波形をそれぞれ図10.5と図10.6に示す。図中Vの正弦波が印加電圧波形で、Dが損失電流波形である。これらの損失電流波形の基本波同相成分の振幅の大きさは  $\tan \delta$  の大きさに対応している。印加正弦波電圧の上昇にともない、ガルトン効果に起因すると考えられる非線形な損失電流が発生している様子が分かる。言い換えれば、この非線形な損失電流波形の観測結果は、 $\tan \delta$  の電界依存性から推測されていたガルトン効果のモデルを実証していると言える。

また、印加電圧周波数をパラメータとして 700V 印加時の損失電流波形をまとめた結果を図10.7に示す。周波数の上昇にともない、損失電流にピークの現われる位相が遅れていくのが確認できる。

図10.5から図10.7において、ガルトン効果を顕著に示す損失電流波形の立ち上がりに非線形な急増が観測されている。このことは図10.3と図10.4の  $\tan \delta$  および容量の電圧依存性の低電圧側での増加とも関連して、電荷担体の導電損失が印加電圧の一周期という正弦波状の変化に対しても非線形性を有することを示唆している。

#### 10.4 考察

$\tan \delta$  の電界依存性における低下を特徴とするガルトン効果は、主に油-フィルム複合絶縁系において観測される。油層中に存在するイオンなどの電荷担体が、印加電界の半周期のうちに固体障壁間の油層中を十分に移動できるようになると、より高い電圧印加においては、電荷担体の移動に休止期間が発生することになる。一方、絶縁系の容量に流れる充電電流成分は、ほぼ印加電圧とその周波数に比例して増加していくため、損失電流と充電電流との比である  $\tan \delta$  は、結果として電圧上昇にともない低下することになる。この現象に関係した非線形な交流損失電流波形については、固体誘電体フィルムの超低周波応答<sup>2)</sup>や液体誘電体薄膜の交流応答<sup>3)</sup>に対する報告がある。印加電界の周波数を低くすることや比較的  $\tan \delta$  の値の大きな試料の誘電特性を測定することにより、充電電流の寄与を抑え損失電流波形の観測が可能となる。

本章では油-フィルム複合絶縁系の誘電特性について述べており、小さな誘電

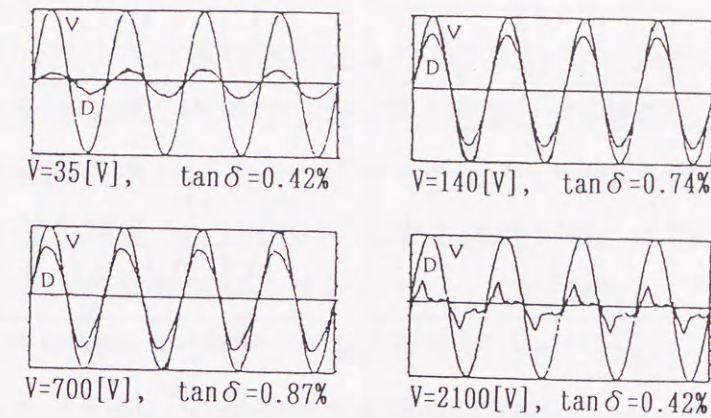


図10.5 ガルトン効果発生時の損失電流波形(50Hz)  
Fig.10.5. Dissipation current waveform associated with Garton effect. (50Hz)

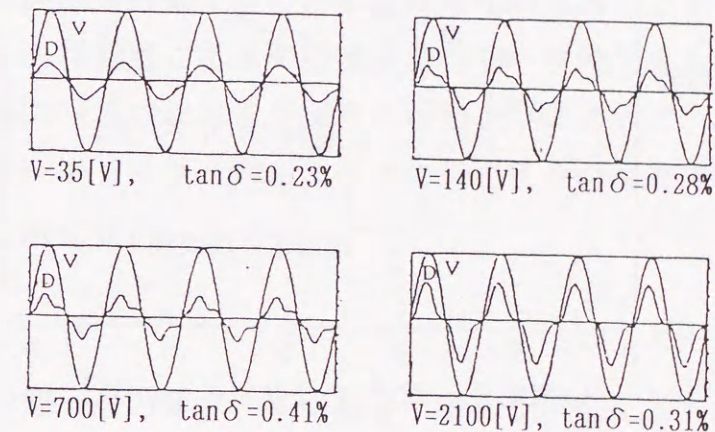


図10.6 ガルトン効果発生時の損失電流波形(200Hz)  
Fig.10.6 Dissipation current waveform associated with Garton effect. (200Hz)

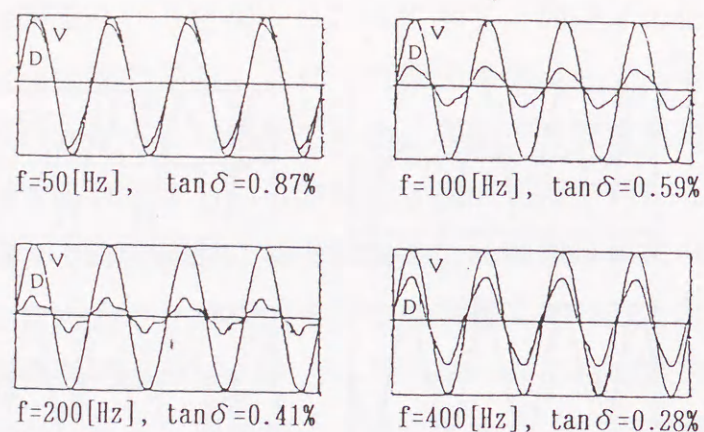


図10.7 損失電流波形の周波数特性による変化 (印加電圧700V)  
Fig.10.7 Variation of dissipation current waveform with frequency. (700V)

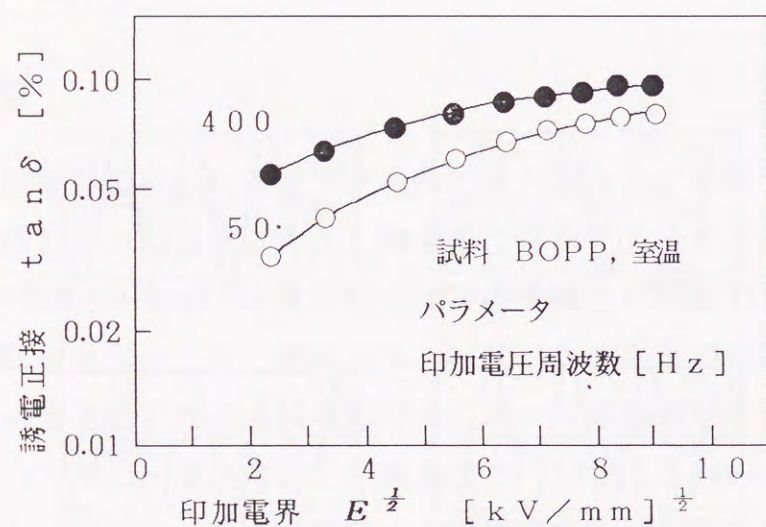


図10.8 BOPPフィルム自身のtan deltaの電界依存性  
Fig.10.8. Electric field dependence of tan delta of BOPP film.

損しか持たないフィルムの誘電特性に、液層によるガルトン効果を含めた電荷担体の移動に関係した導電損失が重畳している。従って、損失電流波形には双極子の誘電緩和に関係した正弦波状の誘電損失と、電荷担体の移動に関係した、ガルトン効果を含めた導電損失の両者が含まれている。

さて、図10.3のtan deltaの電界依存性より、ガルトン効果の発生は明かである。低電界側の印加電圧の上昇にともなうtan deltaの増加は、印加電界の上昇にともなう実効的な電荷担体密度の増加によると考えられる<sup>(9)</sup>。正または負極性の電荷担体の一方が過剰に存在する場合、自己空間電荷電界のため、外部印加電界がある程度の大きさにならないと電荷担体の移動が充分に行われぬ。このことがtan deltaの印加電界上昇にともなう増加として観測されることになる。このことはまた、図10.4の試料容量の電圧依存性からも示唆される。さらに、図10.5から図10.7の損失電流波形においては、ガルトン効果が顕著である損失電流波形の立ち上がりにおける急増として観測されているものと考えられる。

印加電圧の周波数上昇によるtan deltaのピークの高電圧側への移動に関しては、次の様に考えられる。tan deltaのピークがガルトン効果により発生していることを考慮すれば、tan deltaがピークを示す時点で電荷担体が印加電界の半周期の間に固体障壁間をほぼ移動していると考えられる。従って半周期の短い高周波側では、同一の固体障壁間距離を移動するのにより高電圧の印加が必要となる。

次に、電荷担体の移動度 $\mu$ を損失電流波形のピーク時間をもとに推定してみる。まず、各々の油層の平均的な厚さを試料の容量より求めると、約 $10\mu\text{m}$ となる。これと損失電流波形のピーク時間およびその時の各々の油層の平均分圧を、一般に用いられる移動度の式、

$$\mu = \frac{l^2}{V t_m} \quad [\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}] \quad (10.1)$$

ここで、 $l$  : 油層一層の厚さ、 $V$  : 油層一層の分圧電圧、 $t_m$  : ピーク時間

に代入すると、 $\mu \approx 2 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}]$ と求められる。この値は近似的な値ではあるが、下川らがシリコン油薄膜に対して求めている値<sup>(9)</sup>とほぼ一致している。移動度のより正確な評価のためには、油層の厚さのコントロールが必要となる。

図10.3では、印加電圧の周波数が高いほどtan deltaの値は全体的に小さい。

また、高電圧側の  $\tan \delta$  の印加電圧の上昇に対する低下の割合も周波数が高いほど小さくなっている。これらの理由に関しては今後さらに検討を進める必要があるが、前者に対する説明の一つの可能性として高分子フィルム中を流れる電荷担体の移動による損失電流成分の存在を考慮することができる。ここでBOPPフィルム自身の  $\tan \delta$  は図10.8に示すように、本論文の複合誘電体の測定結果と比べて約一桁小さい<sup>5)</sup>。従って油侵することにより、この固体フィルム部分の導電率は増加し、その  $\tan \delta$  への寄与も大きくなるものと考えられる。この損失成分を導電率  $\sigma_c$  として捉えた場合の  $\tan \delta$  への寄与は、

$$\tan \delta_c = \frac{\sigma_c}{\omega \epsilon} \quad (10.2)$$

となり、角周波数  $\omega$  に反比例して小さくなるものと考えられる。また、これと同様な印加電圧周波数の上昇にともなう  $\tan \delta$  の低下は、今回用いたBOPPフィルム自身の高温領域における高電界誘電特性にも観測されている<sup>5)</sup>。

次に損失電流波形の測定結果について考察する。低電界側にみられる正弦波状の損失電流は、誘電緩和の分極遅れに関係した成分と、電荷担体の移動障壁での拘束を受けない状態での導電損失の和である。この印加電界と同相な線形損失電流成分に、ガルトン効果による、電荷担体の障壁間移動時間に関係した非線形導電損失が重畳しているものと考えられる。従って、損失電流波形のピーク位置は、図10.5および図10.6においては高電圧側でより早い位相に現れる。また、図10.7においては低周波側でより早い位相にピークが確認されることになる。

なお、損失電流波形観測手法の問題点として、ガルトン効果に見られるような、印加電圧の位相のピークに対して非対称な、基本波余弦成分を有する損失電流波形を観測することの困難さが明かとなった。すなわち、この余弦成分はキャパシタンスの同調により打ち消されてしまう可能性があり、この場合、伝導に関係した電流波形を忠実に再現することは困難となる。これに対しては、低電界印加時において  $\tan \delta$  および試料容量の正確な測定を行い、高電界印加時においてもこの低電界下における試料容量を用いることにより、双極子の誘電緩和に関係した充電電流成分のみを除去する。この様にすれば、高電圧側で顕著となる電荷担体の伝導に関係した損失電流成分を、その基本波余弦成分も含めて観測することが可能となる。

### 10.5 まとめ

商用周波数領域を含めた交流電界下における微少な損失電流波形の分離・観測方法により、油-フィルム複合絶縁系における非線形交流損失電流波形の観測を試みた。以下にその結果を要約する。

(1) ポリプロピレンと酸化絶縁油の積層試料により 50~400Hzの交流電圧印加時の  $\tan \delta$  の電界依存性にガルトン効果を観測することができた。  $\tan \delta$  は印加電圧の上昇とともに一旦増加し、その後、減少しピークを生ずることがわかった。このピーク位置は印加電圧の周波数を高くするほど高電圧側に移動する。試料容量からも、これらは電荷担体密度の印加電界上昇にともなう実効的な増加と、ガルトン効果の発生とにより理解された。

また本積層試料においては、印加電圧の周波数が高いほど  $\tan \delta$  の値は全体的に小さく、高電圧側の  $\tan \delta$  の印加電圧の上昇に対する低下の割合は、ほぼ周波数に反比例していた。この理由としては、ガルトン効果的な伝導制限をされない、試料の容量成分と並列に存在する導電損失成分を考慮する必要性が示唆された。

(2) ガルトン効果に関係していると考えられる非線形な損失電流成分の発生の様子を、印加電界及び周波数をパラメータとして観測することができた。

(3) 本論文で採用している損失電流波形の観測手法の問題点として、印加電圧に対して基本波余弦成分を含む損失電流波形の観測は、試料の充電電流成分との識別が困難であるため、注意を要することが指摘された。これに対してはあらかじめ低電界で、より正確な  $\tan \delta$  および容量測定を行うことにより克服可能であると考えられる。

### 10.6 参考文献

- (1) C.G.Garton : "Dielectric Loss in Thin Films of Insulating Liquids", J. Inst. of Elect. Engrs, 88, Pt. II, pp.23-40, p.103- (1941)
- (2) 宮入圭一 : 「ポリエチレンテレフタレートフィルムの超低周波応答」、電気学会論文誌 A, 59-A88, 104巻, 12号, pp.716-720 (1984)
- (3) 下川博文、大橋朝夫、上田実 : 「液体誘電体薄膜の  $\tan \delta$  の電圧依存性」、電気学会論文誌 A, 56-A7, 101巻, 1号, pp.45-52 (1981)

- (4) 所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「誘電材料における新しい交流損失電流測定法の開発」、電気学会論文誌 A, 109巻, 11号, pp.467-473 (1989)
- (5) 所 哲郎、遠山和之、田草川守、長尾雅行、小嶋正光：「高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 110巻, 6号, pp.101-107 (1990)

## 第11章 ポリエチレンフィルムの交流損失電流波形

## 11.1 まえがき

誘電材料の交流電界下における損失発生機構を解明するためその損失電流波形を観測できれば、誘電損失を与える平均的な値である  $\tan \delta$  の測定だけでは明かにできない、多くの情報を得ることが可能となる。本論文第9章では、商用周波数領域における誘電材料の電流応答から充電電流成分を取り除き、その損失電流成分のみを分離・観測する手法について報告してきた<sup>(1)</sup>。本章では前章に引き続き、損失係数が極めて小さい固体無極性高分子である低密度ポリエチレン(LDPE)フィルムの新電極系を用いた高電界誘電特性と、その交流損失電流波形の評価結果を述べる。交流損失電流波形の観測精度を上げることにより、 $\tan \delta$  値が $10^{-4}$ オーダーの損失電流波形の評価を可能としている。

さて、LDPEフィルムなどにおいては、室温領域では  $\tan \delta$  が比較的緩やかな電界依存性を有し、高温高電界領域では  $\tan \delta_0$  と  $\Delta \tan \delta$  の急増とが生じることが本論文第6章などに述べた  $\tan \delta$  の詳細な測定結果から明かとなった<sup>(2)(3)</sup>。これらの  $\tan \delta$  の印加電界の上昇にともなう増加と対応して、印加電圧に対して非線形な交流損失電流が試料中を流れていることが予想される。そこで、ひずみ波を含めた交流損失電流成分の波形観測手法により、このLDPEの損失電流波形を観測した。また、 $\tan \delta$  の電界依存性から損失電流波形を予想した結果についても述べる。これらをもとに、ポリエチレンの交流電界下における損失発生機構を検討していく。

## 11.2 試料および実験方法

試料及びガードフィルムには公称厚さ  $40 \mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム(三菱油化製1000LK-30、密度: $0.918 \text{g/cm}^3$ )を用いた。これに金を真空蒸着することにより平行平板同心円状電極系を形成し、さらにガードフィルムによる主電極端部処理を施した新電極系を採用した<sup>(4)</sup>。主電極部面積は $532 \text{mm}^2$  ( $26 \text{mm} \phi$ )である。導電性ペーストによりリード線を取り出した後、高電界下での気中部分放電を抑制するため、試料全体を室温硬化型のエポキシ樹脂(アデカレジン EP-

4100 + アデカハードナー EH-531 : 100部+60部) でモールドした。モールド用エポキシ樹脂の硬化は、室温で十分に硬化後、60°Cで48時間のポストキュア処理を行っている。試料形状を図11.1に示す。恒温槽中の試料に、印加電界周波数50, 100, 200および400Hzの交流電圧を印加し、室温以上における高電界誘電特性を測定した。また、50Hzの交流電圧印加時には損失電流波形の観測を行った。誘電特性の測定と交流損失電流波形の観測は、電流比較型の高電圧キャパシタンスブリッジ(双信電気1210-A)を用いて行った。

11.3 実験および評価結果

11.3.1  $\tan \delta$  の測定結果<sup>(3)</sup>

LDPEフィルムの50Hzにおける  $\tan \delta$  の温度特性を印加電界をパラメータとして図11.2に示す。図11.3と図11.4には、印加電圧周波数をパラメータとした、室温および100°Cにおける  $\tan \delta$  の電界依存性をプルフレネルプロットで示す。これらより、室温領域と高温・高電界領域では  $\tan \delta$  の電界依存性が異なっていることが分かる。すなわち室温側においては、 $\tan \delta$  は高電界に至るまで比較的緩やかな電界依存性を示し、その大きさおよび傾きは印加電界周波数により大きくは変化しない。一方高温高電界側では、この緩やかな電界依存性に直流電界下における導電損失と対応した、急激な電界依存性を有する成分が重畳され、 $\tan \delta$  は印加電界の上昇と共に急増する。そして、その大きさは印加電界の周波数に対してほぼ反比例する傾向を示す。この  $\tan \delta$  の電界依存性の急増は、試料温度が高いほど、また、印加電界周波数が低いほど、より低電界側から顕著となっている。そこで、この高温高電界側での  $\tan \delta$  の急増部分のみを分離し、これを導電率  $\sigma_x$  として評価した結果を図11.4の電界依存性に併記する。 $\sigma_x$  は印加電界周波数によっては変化せず、大きな電界依存性を有しているのが分かる。

11.3.2 交流損失電流波形の測定結果<sup>(7)</sup>

50Hzにおける  $\tan \delta$  の電界依存性を、測定温度をパラメータとして図11.5に示す。この図中のaからiで測定した損失電流波形を図11.6に示す。 $\tan \delta$  が比較的緩やかな電界依存性を示す室温側の領域では、印加電界の波高値部分で

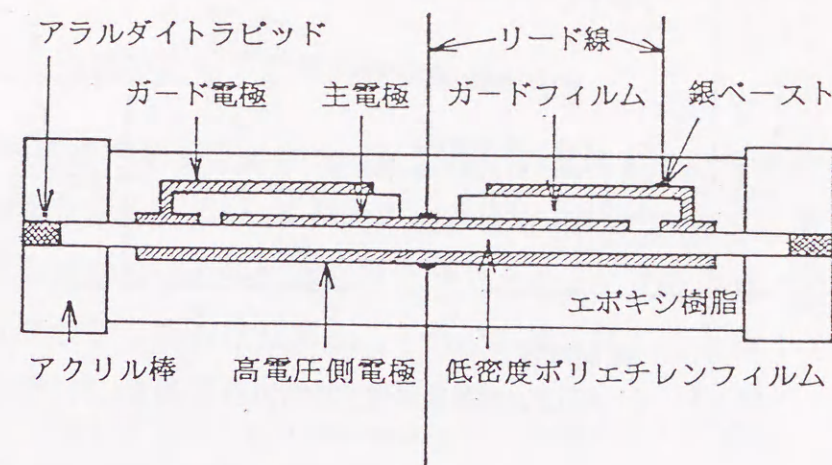


図11.1 試料形状  
Fig.11.1. Sample for measurement of high field dielectric property.

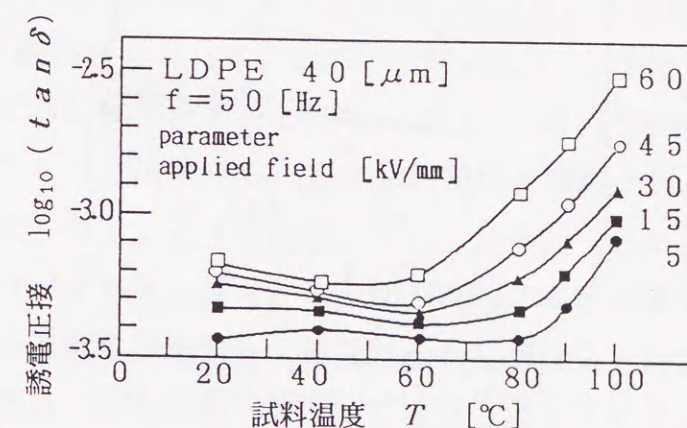


図11.2 LDPEフィルムの  $\tan \delta$  の温度特性 (50Hz)  
Fig.11.2. Temperature dependence of  $\tan \delta$  of LDPE film.

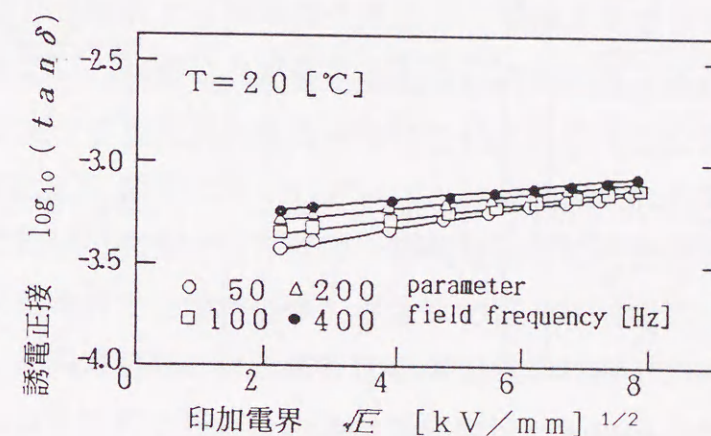


図11.3  $\tan \delta$  の電界依存性 (室温)  
Fig.11.3. Electric field dependence of  $\tan \delta$  at room temperature.



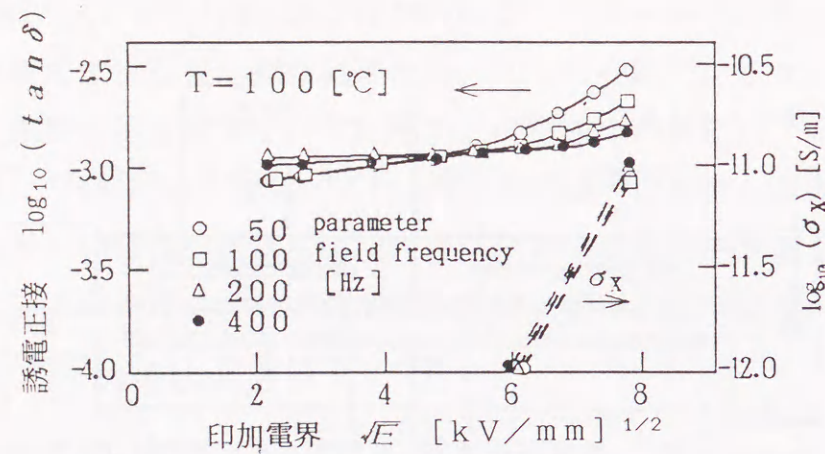


図11.4 tan δの電界依存性 (100°C)  
Fig.11.4. Electric field dependence of tan δ at 100°C.

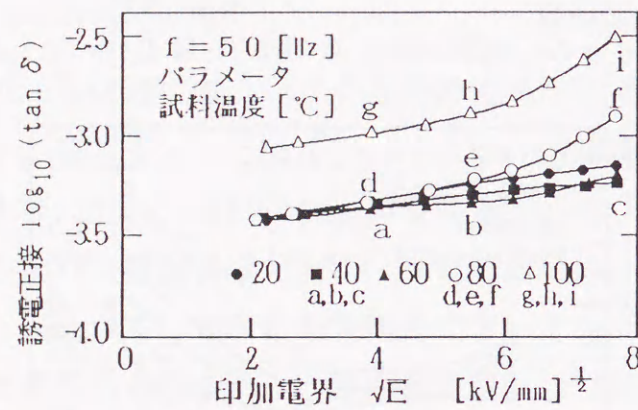


図11.5 tan δの電界依存性 (50Hz)  
Fig.11.5. Electric field dependence of tan δ.

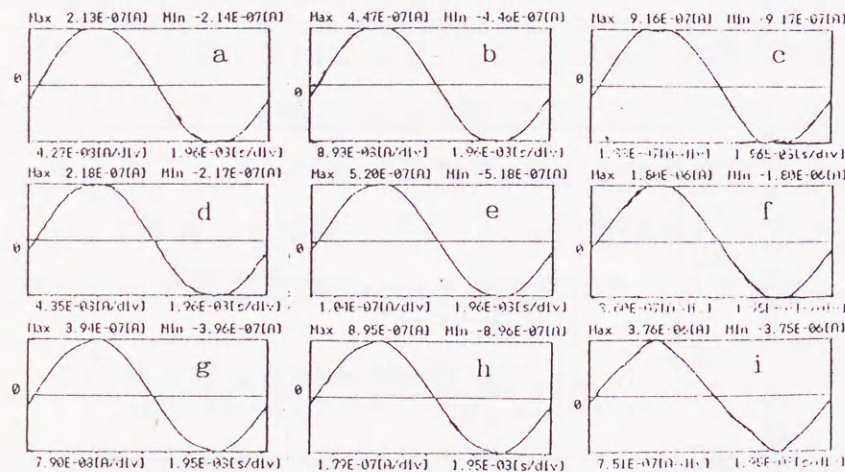


図11.6 LDPEフィルムの損失電流波形  
Fig.11.6. Dissipation current waveform of LDPE film, correspond to a to i in Fig.11.5.

抑えられた損失電流波形が観測され、大きな電界依存性を示す高温高電界領域では、波高値部分で急増する損失電流波形が観測された。

### 11.3.3 交流損失電流波形の評価結果

tan δの電界依存性の測定結果をもとに各々の電界Eでの導電率σをσ(E) = ω · ε · tan δ (E)より求めた。tan δが電界依存性を有しているため、この導電率は各測定電界の実効値における平均的な導電率である。このσをもとに室温側と高温側で損失電流波形を予想した結果を、それぞれ図11.7と図11.8に示す。室温側、高温側共に波高値部分が突出した形となる。

### 11.4 交流損失電流波形の検討<sup>(6)</sup>

室温付近のtan δが比較的緩やかな電界依存性を有する領域の損失電流波形は、tan δが正の電界依存性を有しているのにも関わらず、印加電界の波高値部分で若干飽和しているような観測結果となった。このことは、誘電損失または、tan δの電界依存性に関係した交流電界下に特有な導電損失増加分が、印加電界の波高値部分において抑えられている可能性を示唆している。

これに対して、tan δが大きな電界依存性を有する高温高電界領域においては、試料のバルク中の導電率が増加し、電極からの電荷注入も顕著になると考えられる。従って印加電界の波高値部分で損失電流は急増し、その波形は三角波状に変化してくるものと思われる。この波形は、印加電界周波数をパラメータとした高温高電界領域の tan δの測定結果から予想された、直流電界下と同様な大きな電界および温度依存性を有する導電損失成分が、高温高電界領域の交流損失に影響を及ぼしてくるという可能性を支持するものと考えられる<sup>(5)</sup>。

次に、損失に寄与する電荷担体の寿命について考察する。交流電界の印加により tan δの増加として損失に寄与している、一旦励起された電荷担体の寿命が印加電界の周期に比べて十分に長ければ、損失電流波形は正弦波状であると考えられる。また損失に寄与する電荷担体の導電率の値が印加電界の瞬時値により変化するとすれば、損失電流波形は正弦波状の印加電界に対しても高調波成分を含んだ歪んだ波形になるものと推定される。損失電流波形の様子から、電界印加により励起された室温領域の損失に寄与する電荷担体は、交流印加電界の一周期とい

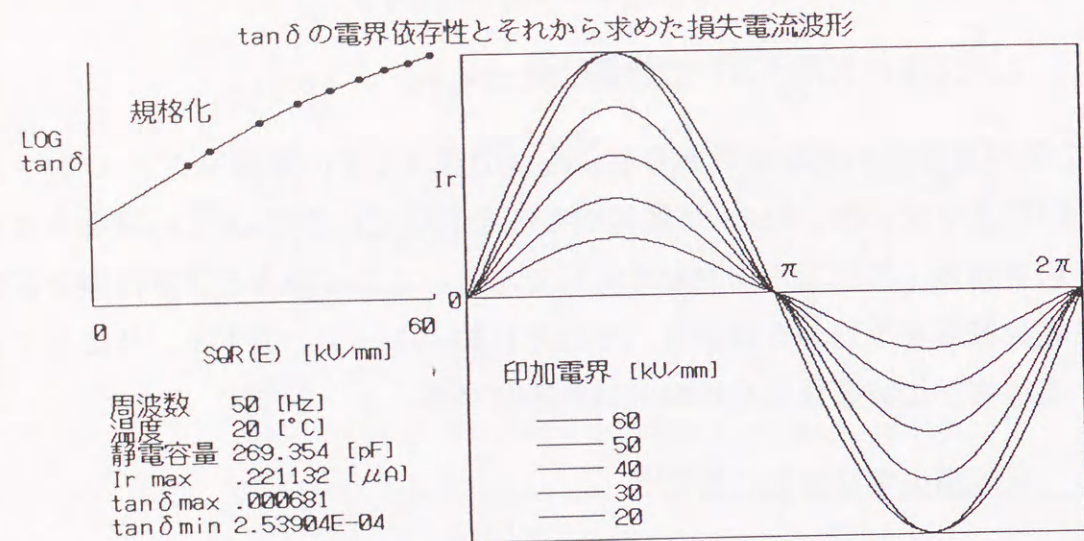


図11.7 損失電流波形の評価結果 (室温)  
 Fig.11.7. Evaluated dissipation current waveform of LDPE film at room temperature.

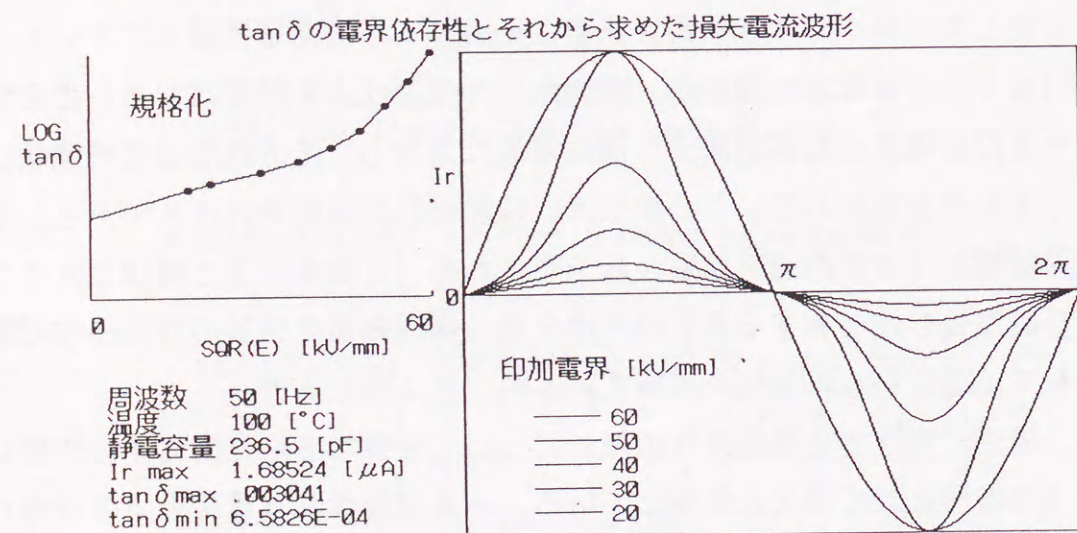


図11.8 損失電流波形の評価結果 (100°C)  
 Fig.11.8. Evaluated dissipation current waveform of LDPE film at 100°C.

う時間間隔に対しては励起状態のままであることが予想される。また印加電界の波高値部分では、励起状態の電荷担体の移動は自己の空間電荷効果により抑えられるため、見かけ上、損失電流の変化は正弦波の印加電界に対して抑えられるものと考えられる。これに対して高温高電界領域においては、試料のバルク中の導電率が増加し、陰極からの電子注入も顕著となり、印加電界の波高値部分での損失電流が急増するものと考えられる。言い換えれば、50Hzで変化する印加電界の瞬時値に対しても、直流電界下と同様な導電率の電界に対する非線形性が生じていることがわかる。

### 11.5 まとめ

今回、LDPEフィルムの tan δ の電界依存性と交流損失電流波形の観測を行った結果、tan δ が比較的緩やかな電界依存性を示す室温領域と、大きな電界依存性を示す高温高電界領域に、それぞれ特有な非線形な損失電流成分の発生が観られた。以下にその結果を要約する。

- (1) LDPEフィルムの tan δ の電界依存性は、室温側の tan δ が比較的緩やかな電界依存性を示す領域と、高温高電界側の tan δ が大きな電界依存性を示す領域に分けて考えることができる。
- (2) 前者の室温側の領域では、印加電界の波高値部分で抑えられた損失電流波形が観測され、後者の高温高電界側の領域では印加電界の波高値部分で急増する損失電流波形が観測された。
- (3) 高温高電界側の損失電流波形は、印加電界周波数をパラメータとした高温高電界領域の tan δ の測定結果から予想された、直流電界下と同様な大きな電界および温度依存性を有する導電損失成分が、高温高電界領域の交流損失に影響を及ぼしてくるという可能性を支持するものと考えられる。
- (4) 室温領域での印加電界の波高値部分でやや抑えられた損失電流波形は、電荷担体の寿命や試料中の空間電荷の形成に対する重要な情報を提供するものと考えられる。

今後、損失電流波形を含めたより詳細な測定と検討を行うことにより、交流電界下における誘電物性のより詳細な解明が望まれる。

## 11.6 参考文献

- (1) 所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「誘電材料における新しい交流損失電流測定法の開発」、電気学会論文誌 A, 109巻, 11号, pp.467-473 (1989)
- (2) 所 哲郎、遠山和之、田草川守、長尾雅行、小嶋正光：「高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 110巻, 6号, pp.101-107 (1990)
- (3) 所 哲郎、遠山和之、長尾雅行、小嶋正光：「高温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性」、電気学会論文誌 A 111巻, 2号
- (4) 遠山和之、所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「高温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性測定用新電極系の開発」、電気学会論文誌 A 109巻, 7号, pp.311-317 (1989)
- (5) R.Von.Olshausen and G.Sachs : "AC Loss and DC Conduction Mechanisms in Polyethylene under High Electric Fields", IEE Proc., 128, Pt. A, (3), pp.183-192 (1981)
- (6) 所 哲郎、遠山和之、長尾雅行、小嶋正光：「無極性高分子フィルムの高電界誘電特性とその交流損失電流波形」, 第23回電気絶縁材料シンポジウム, III-3 (1990)
- (7) 所 哲郎、長尾雅行、小嶋正光：「低密度ポリエチレンフィルムの交流損失電流波形の観測」, 電気関係学会東海支部連合大会 #199 (1990)

## 第12章 総轄

## 12.1 本研究により得られた知見

本論文は、主に無極性高分子であるポリエチレンフィルムを対象として、広範囲な温度領域における交流電界下での誘電的振る舞いを高電界まで測定し、その誘電損失発生機構を明かとしてきた。また、ポリエチレンとの比較のため、ポリプロピレンフィルムや有極性高分子であるエポキシ樹脂についての報告も行った。

さらに、交流電界下における高電界誘電特性の新しい解析手法として、交流電界下における極微小な損失電流の波形を試料の容量成分を流れる充電電流から分離観測する方法を考案し、その観測結果についても述べてきた。以下に本研究で得られた主な知見を列挙する。

12.1.1 第1章では序論として本研究の目的と背景ならびに本論文の各章の概説を述べ、第2章では、本研究に関連するこれまでの研究などについてまとめた。これらにより、高電界誘電特性の研究の必要性と、今後この分野における研究を進める上での指針が明かとなった。

12.1.2 第3章では主にポリエチレンフィルムの高電界誘電特性について、特に  $\tan \delta$  に注目して測定を行った。その結果、商用周波数における交流高電界下での  $\tan \delta$  は、電界依存性（印加電界上昇にともなう  $\tan \delta$  の増加）および時間依存性（交流一定電界印加時間の経過にともなう  $\tan \delta$  の変化）などを示すことを見いだした。これらの現象は交流電界下に特有なものであり、その損失発生機構は誘電緩和損失の変化と共に交流的な導電損失過程を含むものと考えられた。各々の依存性に対して次のような定性的解釈を加えた。

(1) ポリエチレンフィルムの  $\tan \delta$  の電界依存性は試料温度によりあまり変化せず、プールフレンケルプロットに対して良い直線性を示す。このグラフの傾きはプールフレンケル効果の理論的な傾きと比べるとかなり小さなものであり、試料の結晶化度により変化する。

電界依存性の発生機構はJonscher氏らの提案する交流電界下に特有な修正プー

ルフレネル効果による導電損失成分の増加として、また、電荷注入に伴う空間電荷形成過程に基づく損失成分の増加として説明される。

(2)  $\tan \delta$  の時間依存性は試料温度が高いほど、また、印加電界が大きいほどより短時間で終了する傾向を示す。HDPEとLDPEとを比べると、結晶化度の低い後者においてより顕著な時間的減少が観測される。

時間依存性の発生機構としては、次の二つの機構が示唆される。一つはバルク中の電荷担体の熱的または電界的に安定な準位への遷移にともなう  $\Delta \tan \delta$  成分の減少であり、他の一つは誘電吸収の温度特性のピークの移動を意味する  $\tan \delta$  成分の減少である。この  $\tan \delta$  の時間依存性についてはその数値解析結果をもとに第7章にて詳述した。

12.1.3 第4章では極低温領域を中心に、無極性高分子フィルムの高電界誘電特性を測定した。その結果、低密度ポリエチレンが10kV/mm付近で  $\tan \delta$  の電界依存性に極小を示すという興味深い結果が得られた。また、酸化処理を施した低密度ポリエチレンの電界依存性には、ピークが存在することが示され、未酸化試料においてもより低電界側でピークを持つ可能性が示唆された。以下に極低温領域における電界依存性の発生機構についての考察を述べる。

(1) 20kV/mm以上の電界領域においては、極低温にても修正プール・フレネル効果に基づく電荷担体の導電損失の増加が、電界依存性に関与している可能性が示唆された。

(2) 4.2KでLDPEが示す  $\tan \delta$  の極小に関して、酸化試料・未酸化試料の両者とも、電界上昇時と下降時とがヒステリシスを示さないことから、この損失機構には注入電荷による空間電荷形成などの過渡的な成分はあまり含まれないことが示唆された。この損失発生機構に対しては、試料中に含まれる不純物の影響も考えられるが、電極からの電荷注入機構に関係した損失も考慮して、なお検討を進める必要がある。

12.1.4 第5章と第6章では、誘電特性測定用電極系を改良した新電極系を用いて、特に高温高電界領域における無極性高分子フィルムの誘電特性に注目して、その測定を行った。以下にまず、ポリプロピレンフィルムに対する結果

を要約する。

(1) 室温以上の温度領域におけるBOPPフィルムの高電界  $\tan \delta$  の温度特性は2つの領域に分けられる。すなわち、室温側では試料温度の上昇に対して  $\tan \delta$  は緩やかに低下する。一方、高温側では温度の上昇とともに  $\tan \delta$  は急激な増加を示し、印加電界が高いほどその増加はより顕著となる。また、この  $\tan \delta$  の急増が始まる温度は印加電界の上昇とともに低温側へと移動する。

(2)  $\tan \delta$  の電界依存性において、室温側の領域では、 $\tan \delta$  は印加電界の上昇とともに比較的緩やかに増加する。また、 $\tan \delta$  は印加電界周波数にあまり依存しない。言い換えれば、交流導電率  $\sigma$  はほぼ周波数に比例している。

(3)  $\tan \delta$  の電界依存性において、試料温度が高温になると、印加電界の上昇とともに  $\tan \delta$  は急激な増加を示し、試料温度が高いほどその増加はより顕著となる。また、この  $\tan \delta$  の急増が始まる電界は試料温度の上昇とともに低電界側へと移動する。また、高温高電界になるに従って、 $\tan \delta$  は印加電界周波数にほぼ反比例するようになる。言い換えれば、この領域では、交流導電率  $\sigma$  が印加電界周波数にあまり依存しないようになる。

(4) 以上の結果より、室温以上の温度領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電損失は、室温側の領域においてみられる緩やかな電界依存性を示す損失成分と、高温側で顕著となる導電損失成分の重ね合わせによって発生していることがわかった。前者は、交流電界下特有の損失で温度並びに電界に対する依存性は小さい。これに対して、後者は直流電界下でも認められる損失で、温度並びに電界に大きく依存する。このことから、後者の導電損失は、低温低電界側の領域では  $\tan \delta$  にほとんど寄与しないのに対し、高温高電界側では  $\tan \delta$  に大きな影響を与えたと考えられる。

次にポリエチレンフィルムに対する結果を要約する。

(1) 室温以上の温度領域におけるLDPEフィルムの  $\tan \delta$  の温度特性は室温側と高温側の2つの領域に分けられる。室温側では試料温度により  $\tan \delta$  はあまり変化しない。一方高温側では、試料温度の上昇とともに  $\tan \delta$  は急激な増加を示し、印加電界が高いほど、より低温側より  $\tan \delta$  の増加が顕著となる。

(2) LDPEフィルムの  $\tan \delta$  の電界依存性は、室温側の領域においてみられる比較的緩やかに増加する成分と、高温高電界側で顕著となる急激な増加を示す成

分の重ね合わせとして考えることができる。前者は、交流電界下に特有な損失で、温度・電界並びに印加電界周波数に対する依存性は小さい。これに対して後者は、直流電界下においても同様に認められる電荷担体の移動に関係した損失で、温度並びに電界に大きく依存する。この後者の成分を交流導電率として評価した場合、印加電界周波数に依存しない傾向を示す。

(3) 以上はポリプロピレンフィルムにおいても観測されるが、同じ印加電界に対してもポリエチレンの方がより低温側から  $\tan \delta$  の急増領域となる傾向を示す。またポリエチレンの場合、低電界での  $\tan \delta$  の値も 80~90℃以上で増加し始める。

これらの  $\tan \delta$  の高温高電界側での非線形伝導現象に関係した損失電流成分の観測については、第9~11章にてより詳細な検討を進めた。

12.1.5 第7章では、室温近傍およびそれ以上の温度領域での  $\tan \delta$  の時間依存性に対する余効解析を行い、減少のみの多緩和型余効関数または増加及び減少の両過程を含んだ余効関数と、それらの緩和時間の印加電界または試料温度による変化を与える式を提案した。これらが特に、パラメータを電界にとった場合、実験結果を良く模擬することが確認された。また、これらを参考として、室温におけるLDPEフィルムの  $\tan \delta$  の時間依存性を、主にキャリアの振舞いに注目して検討した結果次のことが示唆された。

(1) 室温領域での  $\tan \delta$  の時間依存性には、ある電界印加条件において最初増加し、後、減少する傾向がある。これらは多緩和型の余効現象として取り扱うことができる。

(2) 一旦、時間依存性による  $\tan \delta$  の減少が生じた後では、その印加電界までは電界依存性・時間依存性ともほとんど示さなくなる。

(3)  $\tan \delta$  の増加は、損失キャリアの交流プール・フレンケル効果によるバルク中での増加と、電極からの注入に伴う増加によって説明を行うことができる。前者は主に  $\tan \delta$  の電界依存性として現れる成分であり、時間的には短時間で発生する。一方、後者は試料表面での空間電荷層の形成と対応しており、試料温度や印加電界などでその現れ方が大きく変化し、時間依存性にピークを発生させる原因となる。

(4)  $\tan \delta$  の時間依存性における低下は主に、ディープトラップへのキャリアの捕獲による試料バルク中の導電損失の減少によると考えられる。これらの印加電界および試料温度による変化は、緩和時間の活性化エネルギーの変化としてとらえることができる。

12.1.6 第8章では、有極性高分子材料であるエポキシ樹脂のフィルム状試料を対象に、その高電界誘電特性について検討を行った。その結果次のことが明らかとなった。

(1) 有極性高分子であるエポキシ樹脂は硬化の進行とともに大きくその誘電特性を変化させ、室温硬化試料においては60℃付近に大きなピークを持った $10^{-2}$ オーダーの  $\tan \delta$  を示す。しかしながら、その電界依存性および時間依存性は、試料硬化温度において測定する場合はほとんど変化せず一定である。

(2) 各測定温度で硬化後のエポキシ樹脂試料の直流導電率の測定結果は、比較的高電界領域に至るまでオーミックな伝導を示唆し、その大きさはLDPEフィルムなどと同程度の非常に小さな導電率を有することが確認された。

(3) 平行平板電極系の主電極端部での電気力線の乱れに伴う誘電特性測定上の影響は、主電極とガード電極に加え、ガードフィルム電極をいれた新電極系を採用することにより、試料外部（モールド試料においてはエポキシ樹脂中）への電気力線の侵入を抑え、より正確な低電界から高電界までの誘電特性測定が可能となった。

(4) 新電極系によるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性の測定の結果、その電界依存性については従来と同様な結果を得た。さらに、この電極系においては、周囲媒質としてのエポキシ樹脂モールドの影響が除去されたため、室温硬化エポキシ樹脂モールド試料においても、低電界での温度特性に高温側でのピークが認められず、より広範な温度範囲において部分放電の発生を抑制した高電界までの誘電特性測定が可能となった。

12.1.7 第9章では、誘電体試料に交流電界を印加した場合の損失電流波形を、高調波成分を含んだ非線形応答時も含めて観測する手法の開発について述べた。以下にその結果を要約する。

(1) 交流高電界印加時において試料を流れる電流から、その充電電流成分を取り除き、その損失電流成分のみに関係した波形を検出する手法を確立した。

(2) ブリッジおよびその検出増幅部の伝達関数を用いて、この検出波形から損失電流波形の評価を行うことが可能となった。

(3) 今回提案した手法により、実際に誘電性試料の非線形電気伝導を含んだ損失電流波形を観測できた。

本章で述べた手法を用いることにより、高電界  $\tan \delta$  の各種依存性と損失電流波形の変化との対応を検討し、交流高電界下における損失発生機構解明への新たな手がかりを得ることが可能になるものと期待される。この  $\tan \delta$  の各種依存性と損失電流成分の詳細な関係については第10,11章にて報告した。

12.1.8 第10章では、商用周波数領域を含めた交流電界下における微小な損失電流波形の分離・観測方法により、油-フィルム複合絶縁系における非線形交流損失電流波形の観測を試みた。以下にその結果を要約する。

(1) ポリプロピレンと酸化絶縁油の積層試料により 50~400Hzの交流電圧印加時の  $\tan \delta$  の電界依存性にガルトン効果を観測することができた。 $\tan \delta$  は印加電圧の上昇とともに一旦増加し、その後、減少しピークを生ずることがわかった。このピーク位置は印加電圧の周波数を高くするほど高電圧側に移動する。これらは電荷担体密度の印加電界上昇にともなう実効的な増加と、ガルトン効果の発生とにより理解された。

また本積層試料においては、印加電圧の周波数が高いほど  $\tan \delta$  の値は全体的に小さく、高電圧側の  $\tan \delta$  の印加電圧の上昇に対する低下の割合は、ほぼ周波数に反比例していた。この理由としては、ガルトン効果的な伝導制限をされない、試料の容量成分と並列に存在する導電損失成分を考慮する必要性が示唆された。

(2) ガルトン効果に関係していると考えられる非線形な損失電流成分の発生の様子を、印加電界及び周波数をパラメータとして観測することができた。

(3) 本論文で採用している損失電流波形の観測手法の問題点として、印加電圧に対して基本波余弦成分を含む損失電流波形の観測は、試料の充電電流成分との識別が困難であるため、注意を要することが指摘された。これに対してはあらかじめ低電界で、より正確な  $\tan \delta$  および容量測定を行うことにより克服可能で

あると考えられる。

12.1.9 第11章では、LDPEフィルムの  $\tan \delta$  の電界依存性と交流損失電流波形の観測を行った結果について述べた。 $\tan \delta$  が比較的緩やかな電界依存性を示す室温領域と、大きな電界依存性を示す高温高電界領域に、それぞれ特有な非線形な損失電流成分の発生が観られた。以下にその結果を要約する。

(1) LDPEフィルムの  $\tan \delta$  の電界依存性は、室温側の  $\tan \delta$  が比較的緩やかな電界依存性を示す領域と、高温高電界側の  $\tan \delta$  が大きな電界依存性を示す領域に分けて考えることができる。

(2) 前者の室温側の領域では、印加電界の波高値部分で抑えられた損失電流波形が観測され、後者の高温高電界側の領域では印加電界の波高値部分で急増する損失電流波形が観測された。

(3) 高温高電界側の損失電流波形は、印加電界周波数をパラメータとした高温高電界領域の  $\tan \delta$  の測定結果から予想された、直流電界下と同様な大きな電界および温度依存性を有する導電損失成分が、高温高電界領域の交流損失に影響を及ぼしてくるという可能性を支持するものと考えられる。

(4) 室温領域での印加電界の波高値部分でやや抑えられた損失電流波形は、電荷担体の寿命や試料中の空間電荷の形成に対する重要な情報を提供するものと考えられる。

## 12.2 今後の課題と問題点

本論文の以上に述べた知見により、高分子材料の実使用条件である広範な温度領域における高電界誘電特性の正確な測定が可能となった。また、交流損失電流波形の観測という新しい高電界誘電特性の解析手法も確立されてきた。今後、損失電流波形を含めたより詳細な高電界誘電特性の測定と検討を行うことにより、交流電界下における誘電物性のより詳細な解明が望まれる。

本論文の終わりにあたり、本研究に関連した今後の課題および問題点を以下に述べる。

1. 高電界誘電特性の測定により、絶縁部材の劣化診断や寿命予測に対する知見を得られるようにする。この劣化診断については、一部損失電流波形の観測を

もとに研究が進行中である<sup>(1)</sup>。また、このためにはより高精度な損失電流の観測技術の確立が望まれる。

2. 高電界誘電特性の測定結果を電界依存性を含めて数値解析可能とすることにより、実験結果の信頼性の向上と、高電界誘電損失発生機構の解明を進める。このためには、交流電界印加時の空間電荷の形成に対する実験手法の開発が望まれる<sup>(2)</sup>。

以上のように絶縁材料の高電界誘電特性を正確に測定することにより、より高性能な絶縁材料設計手法を確立し、高電界絶縁システムの性能ならびに信頼性の向上と、あらたな機能性材料の開発に対する一助としたい。

### 12.3 参考文献

- (1) M. Nagao, T. Tokoro, A. Yokoyama & M. Kosaki : "New Approach to Diagnostic Method of Water Trees.", 1990 International Symposium on Electrical Insulation at Toronto, Canada, June PP.296-299 (1990)
- (2) たとえば、「誘電・絶縁材料計測技術調査専門委員会技術報告」, 委員長 高田達雄、電気学会 (平成2年, 10月)

### 謝辞

本研究の遂行並びに本論文の作成にあたり終始親切なご指導、ご鞭撻を賜った豊橋技術科学大学教授 工学博士 小嶋正光先生に心からお礼申し上げます。また、本論文の各章に関連した論文をまとめるのに際しても終始有益なご指導ご鞭撻を賜り、論文作成の細部から公私に至るまでご指導頂いた同大学助教授 工学博士 長尾雅行先生にも厚く御礼申し上げます。

本論文を完成させるにあたり有益なご助言を頂きました、豊橋技術科学大学教授 工学博士 吉田 明先生、同大学教授 工学博士 伊藤浩一先生に厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に際しては名古屋大学教授 工学博士 堀井憲爾先生、同大学教授 工学博士 水谷照吉先生、愛知工業大学教授 工学博士 家田正之先生、三重大大学教授 工学博士 沢 五郎先生はじめ堀井研究室・家田研究室の関係各位に数多くのご指導ご鞭撻を賜りました。ここに改めてお礼申し上げます。さらには、本研究を進めるにあたり数多くご協力頂いた沼津高専助手 遠山和之先生始め、豊橋技術科学大学小嶋・長尾研究室の関係各位に心からお礼申し上げます。

母校である岐阜工業高等専門学校電気工学科への就任を斡旋して頂き、豊橋技術科学大学と連携した研究活動を可能として頂いた岐阜工業高等専門学校校長 工学博士 脇田 仁先生、同校前校長 工学博士 古屋 善正先生ならびに、同校名誉教授 越川純男先生始め本校電気工学科の先生方に厚くお礼申し上げます。

また、本研究の遂行に際しまして、本校の卒業研究の一部として実験に協力して頂いた多くの卒研生諸氏にお礼申し上げます。

終わりに、本研究の遂行にあたり文部省科学研究補助金、特定研究経費、本校施設設備費などの援助を受け、研究が円滑に遂行できたことを、また(株)安田の奨学寄付金により本論文の出版を助成して頂いたことをここに付記し、謝辞とします。

本研究に関する業績

I. 原著論文		
論文題目	発表機関	著者
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性	電気学会論文誌 A 105巻 9月号 pp.463-470, 1985	所 哲郎 清水秀己 長尾雅行 小嶋正光
High Field Dielectric Properties of Polyethylene Films	Electrical Engineering in Japan, vol.106, No.2, pp.19-30, 1986	T. Tokoro H. Shimizu M. Nagao M. Kosaki
High-Field Dielectric Dissipation Property in Low-Density Polyethylene Film	J.J.A.P. Vol.28, No.3, March pp.423-428, 1989	T. Tokoro M. Nagao M. Kosaki
誘電材料における新しい交流損失電流測定法の開発	電気学会論文誌 A 109巻 11月号 pp.467-473, 1989	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性	電気学会論文誌 A 110巻 6月号 pp.372-378, 1990	所 哲郎 遠山和之 田草川守 長尾雅行 小嶋正光
油-フィルム複合絶縁系における非線形交流損失電流波形の観測	電気学会論文誌 A 111巻 1月号 掲載決定	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
高温領域におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性	電気学会論文誌 A 111巻 2月号 掲載決定	所 哲郎 遠山和之 長尾雅行 小嶋正光

II. 国際会議発表		
論文題目	発表機関	著者
High Field Dielectric Dissipation Factor of Polyethylene	Conference Record of 1984 IEEE International Symposium on Electrical Insulation on Electrical Insulation pp.81-84 (Montreal June, 1984)	M. Kosaki T. Tokoro M. Nakamori M. Nagao
Detection of High Field AC Conduction Loss Current in Polymeric Insulating Materials	3rd International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics (ICSD'89) Q-4 pp.249-253 (Trondheim, Norway, July 3-6, 1989)	T. Tokoro M. Nagao K. Kosaki
New Approach to Diagnostic Method of Water Trees	1990 International Symposium on Electrical Insulation at Toronto, pp.296-299 (Canada, June 1990)	M. Nagao T. Tokoro A. Yokoyama M. Kosaki
High Field Dielectric Property and AC Dissipation Current Waveform of Polyethylene Film	3rd International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM-91) 掲載決定 (Tokyo Japan, July 8-12, 1991)	T. Tokoro M. Nagao M. Kosaki

III. 高専紀要		
論文題目	発表機関	著者
無極性高分子材料の高電界誘電特性	岐阜高専紀要 第19号 pp.13-16, 1984	所 哲郎
高分子フィルムの高電界誘電特性とその測定用新電極の開発	沼津高専紀要 第22号 pp.35-42, 1987	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
無極性高分子電気絶縁材料の高電界誘電緩和過程	岐阜高専紀要 第23号 pp.1-6, 1988	所 哲郎
ポリエチレンの高温領域における高電界誘電特性	沼津高専紀要 第23号 pp.61-64, 1988	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性とその周波数依存性	沼津高専紀要 第24号 pp.73-76, 1989	遠山和之 田草川守 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光



IV. シンポジウム発表		
論文題目	発表機関	著者
ポリエチレンフィルム誘電正接の電界依存性	第14回電気絶縁材料シンポジウム、P-3 1981年10月	清水秀己 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルム誘電正接の電界依存性および時間依存性	第15回電気絶縁材料シンポジウム、P-4 1982年 9月	所 哲郎 中森昌治 清水秀己 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性	第16回電気絶縁材料シンポジウム、P-4 1983年 9月	所 哲郎 中森昌治 長尾雅行 小嶋正光
無極性高分子フィルムの誘電特性	第17回電気絶縁材料シンポジウム、I-9. 1984年 9月	所 哲郎 橋 誠 長尾雅行 小嶋正光
極低温領域における無極性高分子フィルムの高電界誘電特性	第18回電気絶縁材料シンポジウム、II-2 1985年 9月	所 哲郎 橋 誠 長尾雅行 小嶋正光
無極性および有極性高分子材料の高電界誘電特性の測定	第19回電気絶縁材料シンポジウム、III-1 1986年 9月	所 哲郎 遠山和之 長尾雅行 小嶋正光
高分子電気絶縁材料の高電界誘電特性(交流高電界損失電流成分の測定)	第20回電気絶縁材料シンポジウム、VI-7 1987年 9月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
高分子フィルムの高電界誘電特性とその測定用新電極の開発	第20回電気絶縁材料シンポジウム、P-6 1987年 9月	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
Measurement of High Field AC Conduction Current in Polymeric Insulating Materials	第21回電気絶縁材料シンポジウム、P-11 1988年 9月	T.Tokoro M.Nagao M.Kosaki
油-フィルム複合絶縁系の交流損失電流成分の観測	第22回電気絶縁材料シンポジウム、III-5 1989年10月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光

高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性とその周波数依存性	第22回電気絶縁材料シンポジウム、P-23 1989年10月	遠山和之 田草川守 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
無極性高分子フィルムの高電界誘電特性とその交流損失電流波形	第23回電気絶縁材料シンポジウム、III-3 1990年10月	所 哲郎 遠山和之 長尾雅行 小嶋正光

V. 学会発表		
論文題目	発表機関	著者
ポリエチレンフィルムの誘電特性(I)	電気関係学会東海支部連合大会 #109, 1980年11月	所 哲郎 清水秀己 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの誘電正接(II)	電気関係学会東海支部連合大会 #110 1980年11月	清水秀己 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界における誘電特性	電気学会全国大会 #287 1981年 3月	所 哲郎 清水秀己 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの誘電正接(I)	電気関係学会東海支部連合大会 #162, 1981年10月	田中三郎 所 哲郎 清水秀己 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの誘電正接(II)	電気関係学会東海支部連合大会 #163, 1981年10月	所 哲郎 清水秀己 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの誘電特性(II)	電気学会全国大会 #283, 1982年 4月	所 哲郎 中森昌治 清水秀己 小嶋正光
ポリエチレンフィルム誘電正接の時間依存性とDAモデル	電気関係学会東海支部連合大会 #188, 1982年11月	所 哲郎 中森昌治 清水秀己 小嶋正光

二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性	電気関係学会東海支部連合大会 #189, 1982年11月	中森昌治 所 哲郎 清水秀己 小嶋正光
二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界における誘電特性	電気学会全国大会 #362, 1983年 4月	中森昌治 橘 誠 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性 (III)	電気学会全国大会 #364, 1983年 4月	所 哲郎 中森昌治 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性 (直流プレストレスと $\tan \delta$ )	電気関係学会東海支部連合大会 #167, 1983年10月	所 哲郎 中森昌治 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性 (時間依存性前後での温度および周波数特性)	電気関係学会東海支部連合大会 #168, 1983年10月	中森昌治 橘 誠 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性 (高温領域における電界依存性)	電気関係学会東海支部連合大会 #169, 1983年10月	橘 誠 中森昌治 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性 (時間依存性に及ぼす電界的・熱的効果)	電気学会全国大会 #241, 1984年 3月	所 哲郎 橘 誠 中森昌治 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性 (直流電気伝導と $\tan \delta$ との比較)	電気学会全国大会 #243, 1984年 3月	中森昌治 橘 誠 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性 (高温領域における時間依存性)	電気学会全国大会 #247, 1984年 3月	橘 誠 中森昌治 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光

無極性高分子フィルムの高電界誘電特性	電気関係学会東海支部連合大会 #173, 1984年10月	所 哲郎 橘 誠 長尾雅行 小嶋正光
液体ヘリウム温度におけるポリエチレンフィルムの高電界誘電特性	電気関係学会東海支部連合大会 #174, 1984年10月	橘 誠 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
$\tan \delta$ の時間依存性に及ぼす印加電界の影響	電気学会全国大会 #413, 1985年 4月	所 哲郎 橘 誠 長尾雅行 小嶋正光
エポキシ樹脂薄膜の誘電特性	電気関係学会東海支部連合大会 #145, 1985年10月	所 哲郎 橘 誠 長尾雅行 小嶋正光
高温領域における高電界 $\tan \delta$ の測定法に関する検討	電気関係学会東海支部連合大会 #149, 1985年10月	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
エポキシ樹脂薄膜の高電界誘電特性	電気学会全国大会 #321, 1986年 4月	所 哲郎 遠山和之 長尾雅行 小嶋正光
高温領域における高電界 $\tan \delta$ 測定用新電極について	電気学会全国大会 #297, 1986年 4月	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
無極性高分子フィルムの高電界誘電特性 ( $\tan \delta$ の時間依存性と誘電緩和過程 (II))	電気関係学会東海支部連合大会 #205, 1986年10月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
低密度ポリエチレンにおける高電界誘電特性に関する研究	電気関係学会東海支部連合大会 #206, 1986年10月	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
無極性高分子フィルムの高電界誘電特性 (ひずみ波交流波形の $\tan \delta$ について)	電気学会全国大会 #401, 1987年 4月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光

高分子フィルムの高電界誘電特性の測定について	電気学会全国大会 #402, 1987年 4月	遠山和之 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
高分子電気絶縁材料の交流損失電流成分の観測について	電気関係学会東海支部連合大会 #197, 1987年10月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
二軸延伸ポリプロピレンにおける高電界誘電特性の測定について	電気関係学会東海支部連合大会 #188, 1987年10月	田草川守 遠山和之 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンの高温領域における高電界誘電特性	電気関係学会東海支部連合大会 #189, 1987年10月	遠山和之 田草川守 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
誘電性試料の交流損失電流成分の分離・観測について	電気学会全国大会 #324, 1988年 3月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性	電気学会全国大会 #325, 1988年 3月	田草川守 遠山和之 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性	電気学会全国大会 #326, 1988年 3月	遠山和之 田草川守 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
誘電性試料の損失電流成分の分離観測	電気関係学会東海支部連合大会 #181, 1988年 9月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
tan δの測定に及ぼす測定電極端部における電磁力線の乱れの影響	電気関係学会東海支部連合大会 #182, 1988年 9月	田草川守 遠山和之 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光

新電極系を用いた低密度ポリエチレンフィルムの静電容量の測定について	電気関係学会東海支部連合大会 #183, 1988年 9月	遠山和之 田草川守 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
油フィルム複合絶縁系の商用周波数領域における非線形損失電流波形の観測	電気学会全国大会 #366, 1989年 4月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
無極性高分子フィルムの高電界誘電特性測定用新電極系の作製法に関する検討	電気学会全国大会 #367, 1989年 4月	遠山和之 田草川守 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性に及ぼす周波数の影響	電気学会全国大会 #325, 1989年 4月	田草川守 野水景三 遠山和之 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
高温領域におけるポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性とその周波数依存性	電気関係学会東海支部連合大会 #184, 1989年10月	遠山和之 田草川守 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
誘電材料の交流損失電流波形観測の高精度化について	電気関係学会東海支部連合大会 #200, 1989年10月	所 哲郎 遠山和之 長尾雅行 小嶋正光
交流損失電流波形による新しい水トリー劣化診断法の開発	電気関係学会東海支部連合大会 #214, 1989年10月	横山昭彦 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
交流損失電流波形による新しい水トリー劣化診断法の開発(II)	電気学会全国大会 #314, 1990年 3月	横山昭彦 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光
高温領域における低密度ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性とその周波数依存性	電気学会全国大会 #348, 1990年 3月	遠山和之 所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光

高温領域における低密度ポリエチレンフィルムの高電界誘電特性とその損失電流波形	電気学会全国大会 #349, 1990年 3月	所 哲郎 遠山和之 長尾雅行 小嶋正光
低密度ポリエチレンフィルムの交流損失電流波形の観測	電気関係学会東海支部連合大会 #199, 1990年10月	所 哲郎 長尾雅行 小嶋正光
高温領域における二軸延伸ポリプロピレンフィルムの高電界誘電特性とその損失電流波形	電気関係学会東海支部連合大会 #203, 1990年10月	横山昭彦 所 哲郎 水野幸男 長尾雅行 小嶋正光

VI. その他

題 目	発 表 機 関	著 者
5.1 誘電計測 (信州大学, 宮入教授と 執筆分担)	誘電・絶縁材料計測技術調査 専門委員会報告書, 電気学会 1990年, 10月	所 哲郎

