

高分子物質の溶媒和と電気的性質 (V)

〔総括的考察〕

小木曾 敏三郎*

(昭和38年6月4日受理)

1. 緒 言

電子機器部品の小型化、高性能化が、立体回路方式やモレクトロニクスあるいはバイオニクスの応用として進展しているが、溶液操作による高分子物質の利用は、これに関するもっとも手軽な手段を提供しているものの一つである。すなわち蒸着、吹付、塗布含浸、焼付等により、所要の形状に応じうる自由性の確保と、要求する性能を満足させる多品種の生産性が、その基盤としてあるからである。本報は高分子物質を使用した皮膜形状をとる絶縁物に関し、これまでの基礎的研究により明らかになった点の補足と、未解決部分の問題点を提起し、電気的評価を主体にした絶縁皮膜の製造プロセスとその後の扱いについて総括し、この種のものに関し一応の終止符を打たんとするものである。

2. 影響因子とその取り扱い結果

高温に耐える誘電体薄膜として SiO₂ などが実用となり、興味ある性質を示しているが、有機性のものの分野も開発を待つところが多い。通常、有機、無機を問わず誘電体薄膜では、試料製作後、特性算定のための測定に種々の困難があるので、ここでは有機性のもの特に高分子物質に主眼を置いて詳説する。まず総括的観点より見て、高分子物質を利用した薄膜は製作プロセスの点で、可塑化操作と溶液法に大別できる。また電気的見地から集約すると、第一表のように分類でき、これらの点に対象をおき配慮する必要を認める。

まず表にしたがい順を追って説明する。製作プロセスとしては高分子物質を所要の溶剤に溶解させ、金属さら(皿)もしくは平滑底面を有するガラスシャーレを使用し、これを水銀上に静置し溶剤の蒸散により製膜される。この製膜物を電気的測定用として供するには、既報のごとく前処理により溶媒和による残留溶剤を規整し、適当な電極を付して測定する。試料の作製にはこの他混入する可塑剤量により可塑剤効果や、脱塩酸、耐候、着色など特殊な用途に対応して充填する添加物の影響が現われる。このことは外圍の変化に敏感に反応を示すので、温度や湿度変化の点も考慮せねばならぬことを意味する。さらに、これらの事項が満足されても、電気的測定結果に特種な差異のある結果を見ることがある。そこで、次はこの解釈として溶剤蒸発の遅速が組織や構造に関係す

* 電気工学教室、教授

第一表 高分子系絶縁皮膜の測定上の留意事項

I 製作プロセスと取り扱い方法

- i) 試料の前処理
- ii) 溶媒和による残留溶剤
- iii) その他の関係因子

{	可塑剤効果
	温, 湿度変化
	添加物の影響

II 電気的特性の測定

(A) 誘電特性関係

- i) 直列 Air gap の評価
- ii) 測定用電極

{	添付電極
	蒸着 "
	水銀 "
	塗布 "
	その他
- iii) 蒸着金属の付着性
- iv) 異常現象

{	周波数依存による異常分散
	その他の異常性

(B) 電気伝導関係

- i) 電界依存性
- ii) 吸収電流

{	時間依存性
	余効関数
	反転法

III 絶縁性能の判定

- i) 絶縁破壊現象

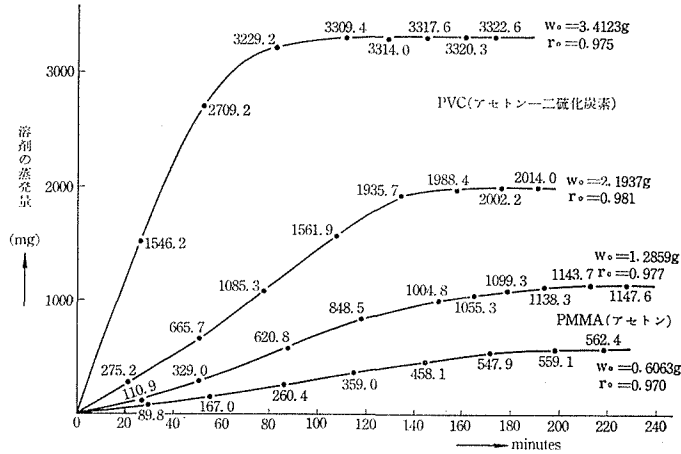
{	破壊条件
	(電圧印加形式, 履歴現象, 構造性, 不純物の影響)
	破壊機構
	(電子雪崩, コロナ頻度, 熱的)
	耐弧性
- ii) 経年変化

{	特性変化 (硬化, 浸出, 酸化, その他)
	劣化現象 (耐候性, 物理, 化学的性能変化)

るとの前提に立つものである。この因子はゲル化時の動態を見ての推測より電気的性質に関係を持たすことが可能と思えるからである。なおその他の理由として、薄膜の生成プロセスは溶剤の蒸発速度と凝集速度のバランスが重要であるが、静置後のある時間における残留溶剤の含有率は、温度と周囲状態の条件、使用溶剤の性質ならびに表面状態に関係するからである。すなわち、初期大半の溶剤は溶液内部の対流や移動が容易なため、等速的な表面蒸発が支配的と見てよく、溶剤の蒸発が進むと高分子セグメント間、もしくは溶剤の可塑剤的結合力による相互作用の促進から、凝集体の結合の度合が関係することが予測される。このため溶剤蒸発の遅速がゲル化点にいたるまでの時間に関係し、ゲル化後の内包される溶剤は表面の固形状態を透過しつつ高分子中を拡散するので占積率や結晶化に影響を与え、ひいてはこれが電気的性質の差となって現われることになる。

いま溶液中の最初の総溶剤量を Q_0 、時刻 t における溶剤量を Q_t とすれば次式が成立する。

$$Q_0 = r_0 W_0 \qquad Q_t = r_t W_t \qquad (1)$$



第1図 ゲル化にいたるまでの溶剤の蒸発状況

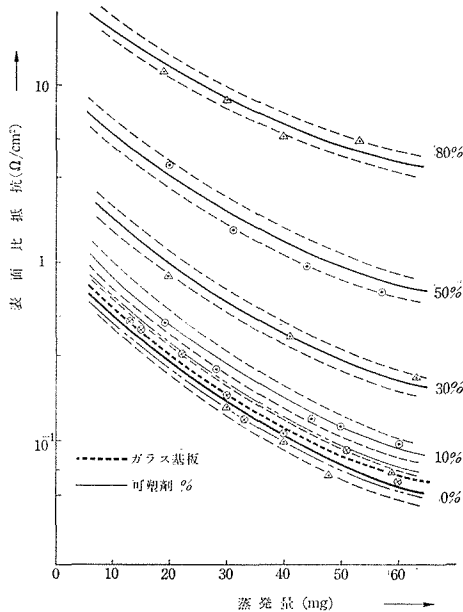
ただし r_0 , r_t および W_0 , W_t はそれぞれ最初ならびに t 時間後の溶剤の重量分率と溶液の重量である。 ΔW を蒸発による溶剤の減量とすれば次式となる。

$$r_t = \frac{Q_t}{W_t} = \frac{r_0 W_0 - \Delta W}{W_0 - \Delta W} = \frac{r_0 - \alpha}{1 - \alpha} \quad (2)$$

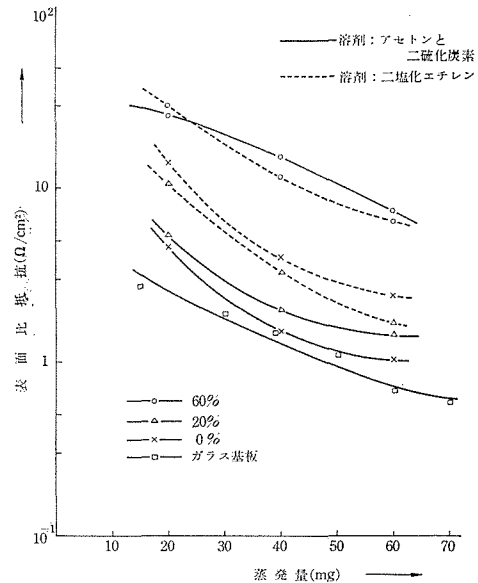
ここに $\alpha \equiv \Delta W / W$

第一図はこれらの過程を明らかにするため(1)(2)式を使用して実施した二・三の例示で溶質としてはポリメチルメタクリレート(PMMA)ならびに塩化ビニール(PVC)を、溶媒としてはアセトン、キシロール、アセトン-二硫化炭素混合系などを使用している。このことからゲル化時の残留溶剂量は溶媒、溶質により異なるが、15~20%程度であり、電気的特性との関係は溶質に酢酸繊維素を使用したときの誘電特性に顕著に現われている。

電気的特性の測定では使用電極に問題が多く、特に直列 Air gap の評価は重要でこれについての詳細はすべて発表済みである。高分子物質上への蒸着金属膜の付着性に関連して、使用した金属の種類によって付着電極自体が高抵抗性を有するようになることがある。有機性絶縁物上への金属の蒸着は、その平均厚が薄い場合は island structure、それより多少厚い場合の lake structure などが知られているが、この場合はそれより厚い蒸着膜厚の範囲なので、これに関する基礎的研究が実施され、ある程度の知見を得ることができた。以下はそれについての結論的事項の一部である。蒸着膜に銀を使用し、高分子皮膜に可塑剤を混入させた時にこれらの例を多く見たので、考究対象として可塑剤の影響が、残留溶剤中の二硫化炭素の影響により、硫化銀または銀塩化物の生成を見たものと考え、これを主体にして実験を進めた。第2図、第3図はガラス基盤上に一定形状のマスクをあて、加熱ヒーター中の通電時間を調節し、同一条件の下に蒸発量の差に



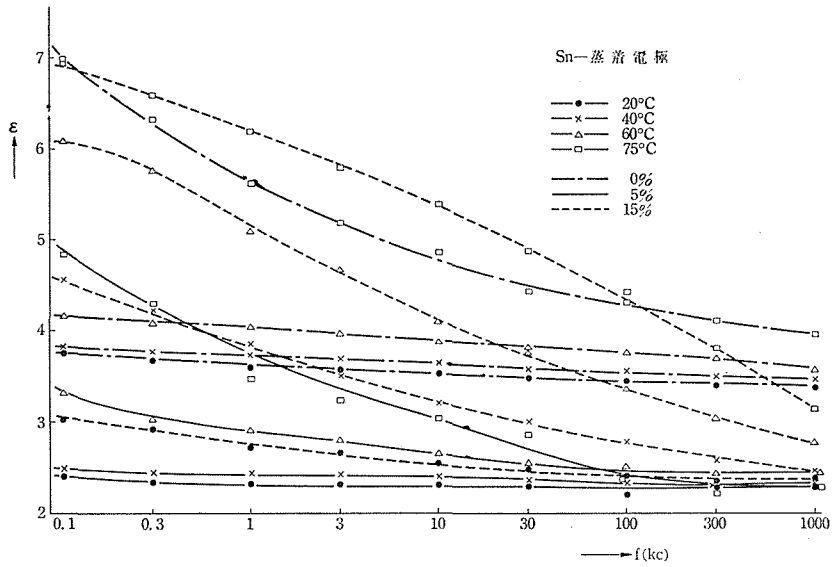
第2図 可塑剤をパラメータとした Ag 蒸着膜の特性
〔PVC+D.O.P〕
溶剤アセトン-二硫化炭素混合系



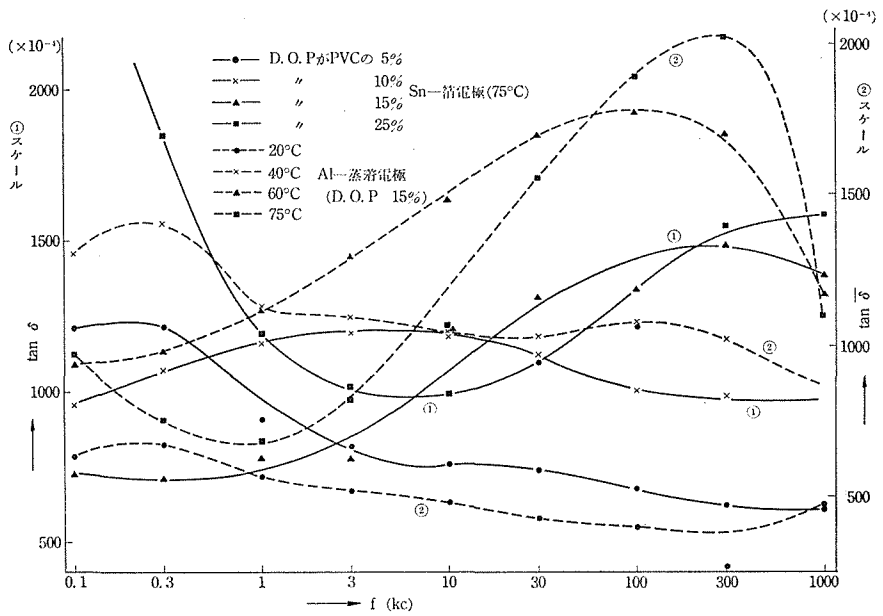
第3図 溶剤を替えたときの Ag 蒸着膜の特性

よる蒸着膜の表面抵抗を見たもので、One plot に対し5枚以上の試料を作り、その平均をもって表示し同時に個々のものの拡がり範囲も明示してある。この中で可塑剤量の違いにより抵抗値に差がでてはいるが、これはガラス基盤上に高分子の溶液を流し塗りし、電気的測定と同条件にて乾燥による前処理を施した上に蒸着操作をなしたものである。可塑剤量をパラメータとして例示してあるが、抵抗値は可塑剤量の増加とともに高くなっている。また溶剤を異にした時の例もあるが、二塩化エチレンを使用すると可塑剤を入れない場合の方が、少量の可塑剤の添加よりも高くなるなどが知られる。蒸着金属が塩化銀や硫化銀に変性したためと考えるには他の面からの測定を必要とするので結論をくだすまでには到らないが、溶媒和された残留溶剤や混入される可塑剤が単独または相互影響により蒸着に際して金属薄膜の抵抗値を高める一因をなしていることはいなめない。

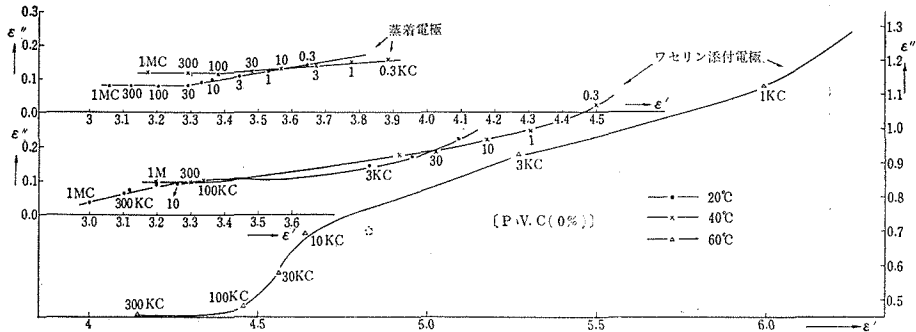
つぎに誘電特性の測定は周波数ならびに温度依存性によって第4図第5図に示すごとき誘電率、誘電正接に異常分散が現われるが、混入可塑剤量や温度変化のみでなく、使用電極を異にした時も差をもたらす。特にワセリンによる添付電極を使用すると、ある周波数域で異常現象が見られる。この点は残留溶剤によってワセリンの一部が溶けこんだためか、他の原因によるものか明らかでない。蒸着電極の使用では同条件の取り扱いでこれが見られぬことから、今後解明せねばならぬ問題を含んでいる。第6図に両者を



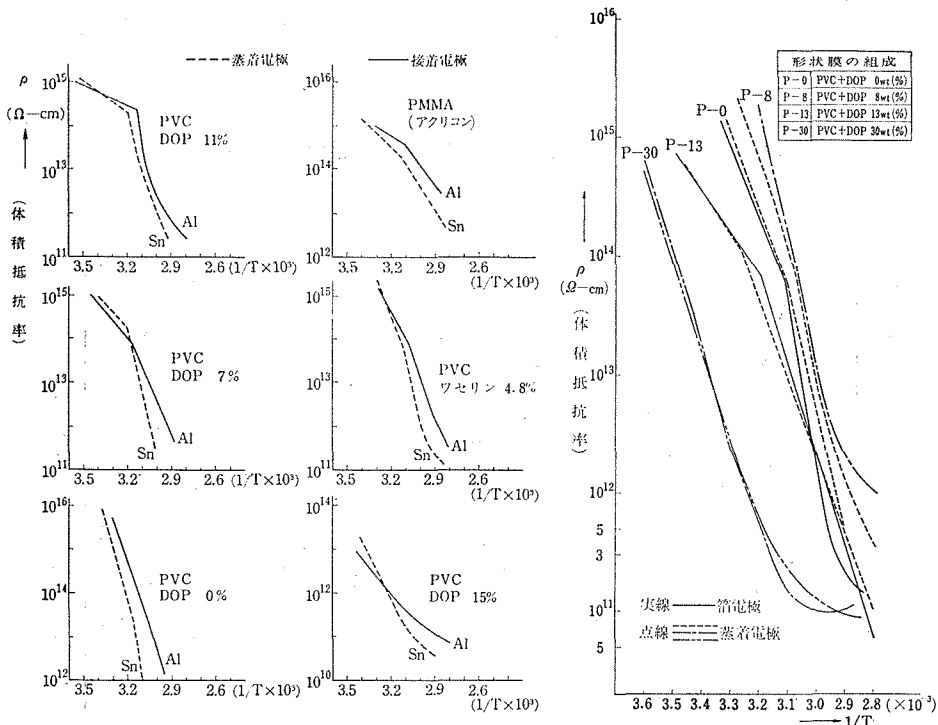
第4図 温度ならびに可塑剤をかえたときの誘電率の周波数特性



第5図 誘電正接の周波数特性



第6図 複素誘電率表示による電極を異にしたときの比較

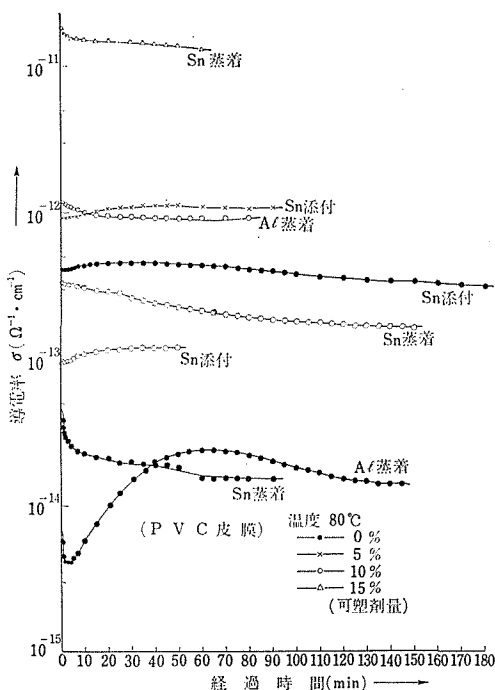


第7図 使用電極が異なるときの体積抵抗率の比較

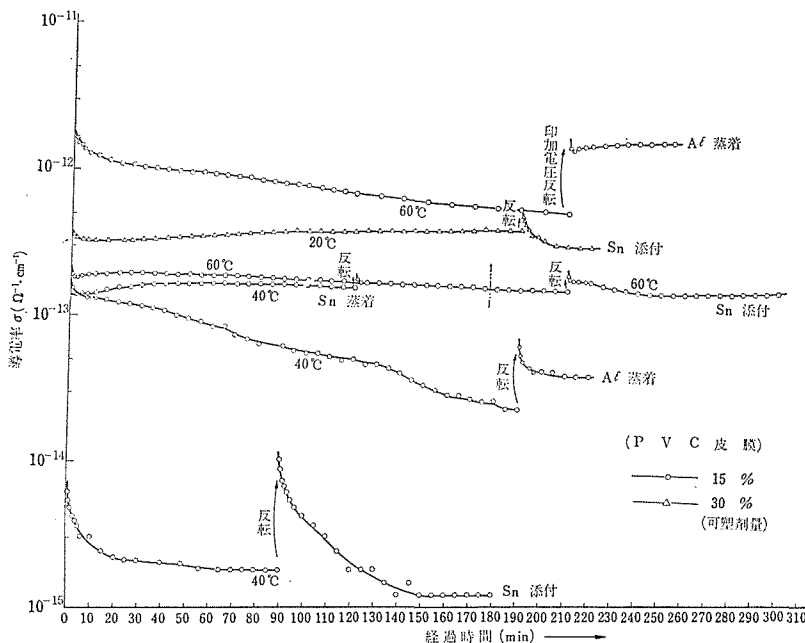
第8図 可塑剤量をかえたときの体積抵抗率—温度特性

比較したものを例示する。電気的特性の算定の中で、体積抵抗率は誘電特性とともに重要な事項である。通常、絶縁抵抗の測定は電圧印加後の1分値を採用し、絶縁性能の一応の目安としているが、電界依存の状況すなわち絶縁材料の直線性の判定とともに多くの問題を内蔵している。乾燥状態における高分子絶縁皮膜は測定電極の選定が特に重要

で、第7図に見られるように添付電極を使用すると、介在する直列 Air gap により体積抵抗率は他電極のときよりも高く、静電容量は低い傾向がある。しかし可塑剤が混入されると試料の柔軟化のためか、電極方式を替えても測定値間の差が少なくなる。可塑剤の混入量は柔軟化のみにとどまらず、高分子物質中の電気伝導性に変化を与えるが、特に興味を持たれるのは10%前後の可塑剤量るとき、体積抵抗率が未混入の試料よりも高くなることである。第8図は例示によりこれらの点を明らかにしたものである。体積抵抗率の時間依存は余効関数により誘電特性とも関係があるが、吸収電流を知る意味から、その時間的変化や反転法による伝導電流の変動状態より、有機物質中の伝導機構を知る上に必要である。実施例の一部を第9図、第10図として示す



第9図 直流低電界での伝導電流—時間特性



第10図 反転法による伝導電流の変化状況

が、この場合も使用電極方式や可塑剤量による差が現われる。しかも経過時間中に電流増加を示して、荷電担体の発生を見たと思えることより、これの発生原因、傾向などを解明すれば、有機材料の構造差による物性や新現象を見出す一手段となるような分野もあるのではないかと予測される。

電気絶縁材料の性能に関し、一応の指針を与える意味からいえば、上記の測定により大略の性質を知ることができる。しかし実際の使用面ではこれだけでは不十分で、その性能判定には電気的面からのみでも、絶縁破壊や経年変化、変質劣化などを問題とせねばならない。これは破壊条件を規正しつつ、絶縁破壊機構や物質の本性まで立入らねばならないが、外的な現象としてもコロナ頻度や耐弧特性も加える必要を認める。その上使用中の不測な事故にそなえる意味から言えば、硬化や汚損による特性変化、または経年履歴を伴う劣化による特性低下の長期的予測を必要とする。これらの観点からみると本稿に関係を有する今後の課題は、絶縁性能の判定を主体にし、誘電特性での異常現象、電気伝導における吸収電流などを処理して行くことが妥当と思われる。

3. 結 言

溶液使用により電気絶縁層を形成する方式は簡便で利用分野も広い。しかしその特性の算定には再現性を問題にする限り、いろいろと困難な点がある。本稿は電気的視野に立ち、第一表の整理分類をもって、高分子系絶縁皮膜の電気的特性を正しく認識するための諸条件の解明と、それに付随して現われた諸問題を示唆し、加うるに今後稿を改めて報告する予定である分野に関して、一応の見解を明らかにしたものである。なお主要な点を列挙し核心を明らかにすればつぎのように記すことができる。

(試料の取り扱い方法に関して)

i) 電気的測定をなすに際しての、温、湿度など外圍条件を考慮して定めた前処理の規整。

ii) 溶媒和による残留溶剤の評価。

iii) 使用する電極方式により異なる、金属電極と試料とに介在する直列 Air gap の算定。

(特性の算定とその後の問題点)

i) 体積抵抗率の正確な判定法。

ii) 吸収電流の時間依存性、反転法などによる電気伝導機構の解明ならびに物性的知見。

iii) 絶縁破壊の機構的見解や諸条件、ならびに経年変化や劣化など性能判定の基準事項。

この一連の報告を終るにあたり、当研究室にて卒業研究に従事し、現在実社会にて活躍中の卒業生諸氏は、一部の実験に熱心に協力され予期以上のデータの蒐積をみたのでその労苦に対し深謝いたします。また函面その他は本学電気工学教室徳武竹文君の労を煩らわしましたので、紙面を借り感謝の意を表します。

文 献

- 1) 上 田：応用物理 31巻 8号 P.654(昭37)
- 2) 小木曾：信州大学工学部紀要 第7号 p.129 (昭32)
小木曾：電気学会雑誌 80巻 859号 p.495 (昭35)
- 3) 小木曾：同 上 79巻 854号 p.1437 (昭34)
- 4) 小木曾：同 上 82巻 885号 p.945 (昭37)
- 5) 広瀬，和田：応用物理 30巻 12号 p.911 (昭36)

Summary

**The Solvation of High Polymer Substance and its
Electrical Properties (V)**

Toshisaburo OGISO

(Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering)

When a high polymer substance was first dissolved in solvent, then the solvent was evaporated, an insulating film was formed. The dielectric properties of the film were likely to be influenced by the solvency that was a residual solvent. This paper describes a consideration in measuring the dielectric and absorption current properties of an insulating film and the influence on the electrical characteristics which was caused by the residual solvent and another phenomenon. The main contents of this paper are as follows :

- (1) The polyvinylchloride resin and polymethylmetachrylate were used as specimen in order to look into the contribution of the gap in series with electrodes in measurement.
- (2) Experiments were performed to find out the affinity between each composite element materials from the conducting and the dielectric properties influenced by the interesting phenomena.
- (3) The temperature characteristics of insulating resistance and the frequency characteristics of the dielectric constant and loss factor of the polyvinylchloride obtained by mixing plasticizer were discussed.
- (4) Several comparative methods have been performed to find out the conducting mechanism of the absorption current for measuring the polymer insulating films.