

高機能性電気絶縁材料の創製による電気トリーの進展制御

Reduction of Electrical Treeing by High Functional Materials

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所 製品信頼性科 研究員 岩田 晋弥

Technology Research Institute of Osaka Prefecture

Product Reliability and Human Life Science, Shinya Iwata

要旨

高分子材料は電気、電子機器や電気ケーブルの絶縁材料として広く使用されている。近年、電気絶縁性や機械的強度の向上を目的として、高分子材料のコンポジット化が注目されている。絶縁破壊の前駆現象として電気トリーの発生が知られており、その発生や進展の抑制は、材料の長寿命化の観点から非常に重要である。本研究では、高分子のコンポジット化により電気トリーの進展を制御することを目的とした。また、量子化学計算により材料のイオン化エネルギーを求め、電気トリー発生時間との関係について考察した。試料はエポキシ樹脂をベースとし、 SiO_2 粒子によりコンポジット化した。試料に対して電気トリー発生試験を行い、断層撮影によりその構造を評価した。無添加のエポキシには樹枝状トリーが、コンポジット化したエポキシにはブッシュ状トリーがそれぞれ発生し、構造の違いを確認できた。さらに、密度汎関数理論に基づく量子化学計算の結果、コンポジット化によるイオン化エネルギーの増大が明らかとなり、電気トリー発生時間の長期化が期待できる。

1. はじめに

高分子材料は古くから電気絶縁材料として利用されてきた。しかし、近年では絶縁材料が使用される環境が多様化し、一部の電気・電子機器では駆動電圧が大きくなる傾向にある。このような厳しい環境下でも安全に長期間使用できる絶縁材料の開発が求められている。一般的に、絶縁材料は体積抵抗、絶縁破壊強さ、部分放電、雷インパルス、電気トリー (Electrical tree) 等によって評価が行われ、その信頼性や寿命が検討される。本章では、電気トリーを取り巻く研究背景と本研究の目的を述べる。

1-1. 電気トリーの発生と進展

電気トリーとは、高分子を中心とした固体絶縁材料に高電圧を印加したときに、内部に生じる部分的な破壊現象であり、部分放電とともに絶縁破壊の前駆現象として知られている。電気トリーの発生は、潜伏期、発生・進展期の二段階に分けて考えることが多い。潜伏期では、材料内での電荷蓄積や化学結合の変化が生じている。また、発生条件や進展後の形状の調査は、

材料の絶縁性を評価する上で非常に重要であり、1950 年前後から研究対象とされている [1, 2]。図 1 にアクリル樹脂に発生させた電気トリーの例を示す。同図からも分かるように、電気トリーは自己相似形を有しているため、形状評価にはフラクタル次元を用いて解析することができる [3-6]。

電気トリーの発生現象は、細孔内での放電と考えることができ、その発生特性時間 t_{ch} は、トリーの平均的な長さ L_b 、印加電圧の周波数 f 、電子密度などに依存する定数 N を用いて

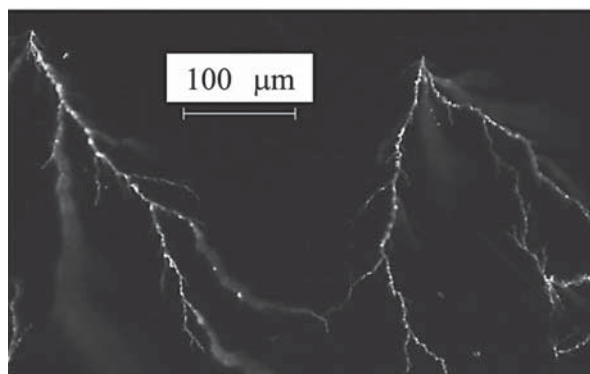


図 1：アクリル樹脂に発生した電気トリー。

$$t_{ch} = N / [\exp(\alpha(E)L_b - 1)] \quad (1)$$

と表すことができる [4-6]。ここで、 $\alpha(E)$ は局所電場の強さ E に依存する関数であり、いくつかのモデルが提案されているが、例えば、

$$\alpha(E) = (1/\lambda)\exp(-I/q\lambda E) \quad (2)$$

となる。 I はイオン化エネルギー *1、 λ は電荷の平均自由行程、 q は電荷量である。式 (1) および式 (2) より、イオン化エネルギーと電気トリー発生特性時間の関係は図 2 のようになる。同図が示すように、発生時間を長くする、つまり材料の寿命を長期化するためには、式 (2) 中のイオン化エネルギーを大きくすることが重要である。

ところで、近年、電気絶縁性の向上を目的として、高分子材料のコンポジット化が注目されている [7, 8]。高分子にマイクロメートルサイズもしくはナノメートルサイズで制御された無機物質をブレンドすることで、材料の絶縁性向上が期待できる。また、コンポジット化によって、耐電気トリー性も向上すると指摘されている [9]。絶縁性の向上には、無機/有機界面での電荷の働きが重要とされているが、その詳細や物理化学的な原理については未解明な点が多い。

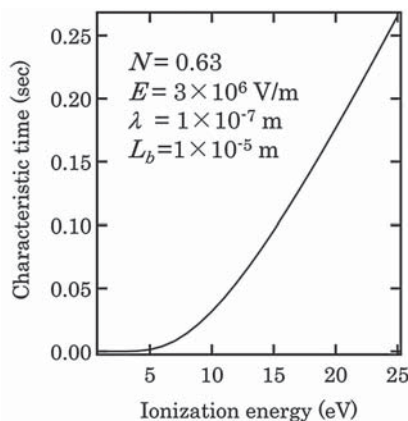


図 2：イオン化エネルギーと特性時間の関係。

1-2. 電気トリーと計算機シミュレーション

電気トリーの形状は、DBM (Dielectric

Breakdown Model) や DLA (Diffusion Limited Aggregation) モデルによって計算機シミュレーションができる [10-13]。特に DBM は、Laplace 方程式に基づく電位から高分子の破壊確率を算出することで、電気トリーの進展を確率論的に表現しており、1980 年代から活発に研究が進められている。しかし、分子サイズでの考察や電子や化学結合が顕わに関与する理論モデルに関する報告は、実験のものと比較すると少ない。一方で、近年 Hartree-Fock 方程式や Kohn-Sham 方程式 (密度汎関数理論) に基づいた量子化学的な計算手法の発展は目覚ましく、電気絶縁材料の分野へも応用が進められている [14, 15]。

1-3. 目的

上記のような背景を踏まえ、本研究の目的を以下のとおりとした。

- ・電気トリー発生試験を行った高分子およびそのコンポジット材料を $1 \mu\text{m}$ オーダーの空間分解能で観察し、コンポジット化の有効性を評価する。

- ・量子化学計算に基づき、高分子およびそのコンポジット材料におけるイオン化エネルギーを求め、式 (2) より電気トリー進展へ与える影響を評価する。

2. 方法

本研究では、無添加のエポキシ樹脂 (以下 unfilled epoxy と呼ぶ) および SiO_2 粒子をコンポジット化したエポキシ樹脂 (以下 SiO_2 filled epoxy と呼ぶ) に電気トリーを発生させた。電気トリーは、X-CT (X-ray Computed Tomography) によって断層写真を撮影することで長さや形状を観察し評価した。また、式 (2) に着目し、量子化学計算を用いてコンポジット化による分子のイオン化エネルギーの変化を評価した。実験方法の詳細を以下に記す。

2-1. 試料

SiO_2 filled epoxy は、エポキシ樹脂をホスト材とし、 SiO_2 ナノ粒子 (Sigma-Aldrich,

Silicon dioxide nanopowder 637238) をゲスト材とした。エポキシ硬化剤に SiO₂ ナノ粒子を混入し、超音波にて分散させた。その後、エポキシ主剤と混合し、電気トリー発生用の針電極を挿入した状態で恒温槽内にて硬化させた。針電極の先端から対向電極までの距離は 2 mm である。同様の手法で unfilled epoxy も硬化させた。

2-2. 電気トリー発生実験

電気トリー発生実験の概略を図 3 に示す。試験方法は試験規格 ASTM D3756-97 (2010) を参考とし、大気中において交流電圧 (25 kV、60 Hz) を 100 分間印加し電気トリーを発生させた。試料サイズは沿面放電が生じないように決定した。

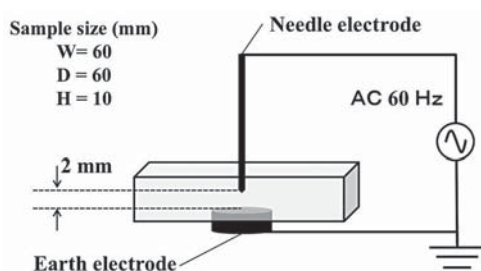


図 3：電気トリー発生試験の模式図。

2-3. 電気トリーの観察

電圧印加後、目視や光学顕微鏡観察にて電気トリーの発生を確認できる。しかし、電気トリーは 3 次元的に進展しているため、形状や長さを定量的に評価することは難しく、内部構造に関する情報もほとんど得られない。そこで本研究では、発生させた電気トリーを X-CT 装置 [16, 17] によって断層を撮影し、計算機によって画像処理を施すことで評価した。X 線入射エネルギーは 12.4 keV、試料ホルダーから検出器までの距離は約 10 mm とした。空間分解能は 1.5 μm/pixel である。

2-4. 量子化学計算

本稿では、式 (2) 中のイオン化エネルギーに着目し、エポキシの SiO₂ コンポジット化に

よる変化を量子化学計算に基づき検証した。計算には Gaussina09[19] を用いた。

コンポジット材料の計算を開始する前に、SiO₂ クラスターの構造を検討した。過去の報告 [18] を参考とし、Si_nO_{2n} (n=3, 8, 10) の最適化構造とエネルギー準位を計算した。

また、本研究で用いたエポキシの分子構造を図 4 に示す。これに Si₃O₆ を付加しコンポジット分子とした。本稿では図 4 中の N が 0 の場合の計算結果を報告する。

イオン化エネルギー I の算出には、電気的に中性な分子の最適化構造におけるエネルギー $E(M)$ と正に帯電させた状態でのエネルギー $E(M^+)$ を用いて

$$-I = E(M^+) - E(M) \quad (3)$$

より求める方法が知られている。また、Koopmans 定理を用い、分子の HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) のエネルギーからイオン化エネルギーを求める方法も知られているが、DFT 計算においては、HOMO のエネルギー値を補正しなければならない [20, 21]。本研究では式 (3) に従い計算を行った。汎関数は B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) とし基底関数には 6-31+G* を使用した。

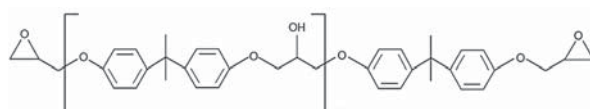


図 4：エポキシの分子構造。

3. 結果

3-1. 電気トリーの断層図

図 5 (a) に unfilled epoxy および図 5 (b) に SiO₂ filled epoxy に発生した電気トリーの断層画像を示す。スケールバーはいずれも 50 μm である。これらの図が示すように、電気トリー発生試験の条件が同一にもかかわらず、枝の分岐構造や太さが異なっている。一般的に、電気トリーは樹枝状トリーとブッシュ状トリーに分類して考えることが多く、unfilled epoxy に発生したものは樹枝状トリー、SiO₂ filled epoxy

に発生したものはブッシュ状トリーと考えられる。

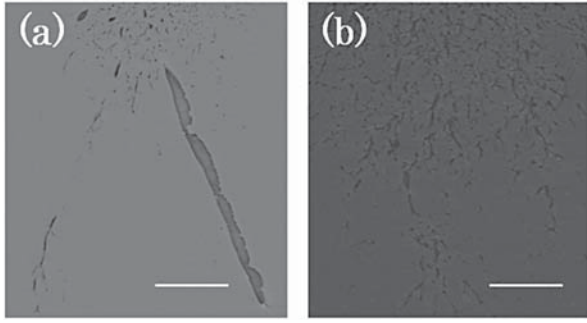


図 5：電気トリーの断層画像。スケールバーは $50\mu\text{m}$ 。

3-2. イオン化エネルギー

図 6 に Si_nO_{2n} ($n=3, 8, 10$) の最適化構造を、図 7 にエポキシ分子の最適化構造をそれぞれ示す。また、図 8 に Si_nO_{2n} ($n=3, 8, 10$) のエネルギー準位の変化を示す。太線の部分が HOMO のエネルギーである。図 8 が示すように、 Si_nO_{2n} において、 n の増加に伴って HOMO のエネルギーが低下する傾向が確認できた。図 6 に示す Si_3O_6 と図 7 のエポキシ分子をコンポジット化させた系を作成し、イオン化エネルギーを計算した。計算結果を表 1 に示す。

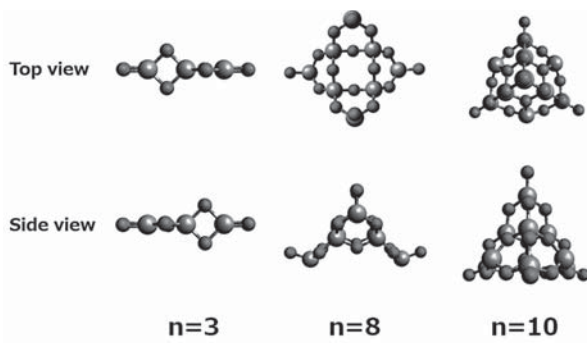


図 6： Si_nO_{2n} ($n=3, 8, 10$) の分子構造。

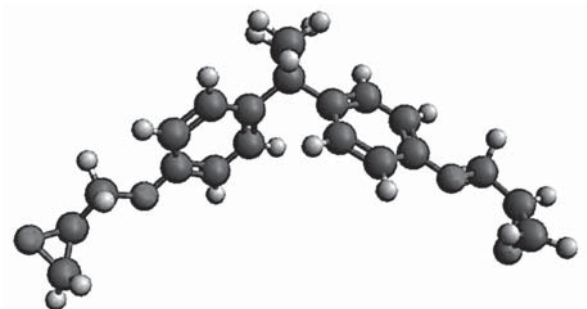


図 7：エポキシ分子の最適化構造。

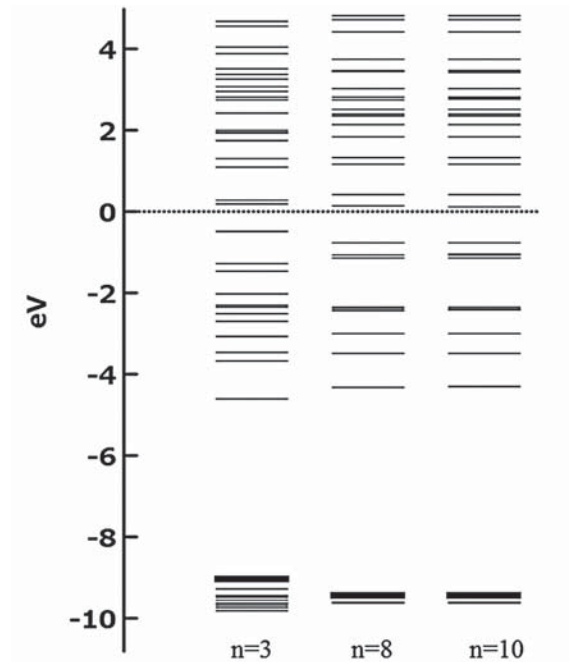


図 8： Si_nO_{2n} ($n=3, 8, 10$) のエネルギー準位図。

表 1：計算結果。

	Charge	Total Energy (Hartree)	I (eV)
Unfilled epoxy	0	-1115.5082	7.2
SiO ₂ filled epoxy	0	-2435.6958	7.5
	+1	-1115.2452	
	+1	-2435.4186	

4. 考察

電気トリーの断層画像より、unfilled epoxy および SiO_2 filled epoxy に発生した電気トリーの構造に差異が生じていることが分かった。電圧の印加条件は同一のため、コンポジット化によって電気トリーの枝の分岐が細分化され、枝の長さが短くなっていると考えられる。つまり、一定の長さに成長するまでの時間を長期化できる。これらの結果は、これまでに報告されている結果 [7, 8] と同一の傾向にあり、フィラー界面で枝の分岐が生じていると考えられる。

また、表 1 が示すように Si_3O_6 filled epoxy においては、unfilled epoxy と比較してイオン化エネルギーの増大が確認でき、これは式 (2) より電気トリー発生時間の長期化と捉えることができる。電気トリーは、電子やイオンが高分子内の自由空間 (free volume) で局所電場によって加速され、分子へ衝突することで進展す

ると考えられている [22]。今回の結果より、コンポジット材料では、自由空間の低減だけでなくイオン化エネルギーの変化も長寿命化に貢献していると考えられる。

今後、樹脂/ファイラー界面での電荷の蓄積やトラップ準位がトリー発生現象に与える影響を明らかにしたい。また、電場によるイオン化ポテンシャルの変化を考慮した量子計算を進める。

謝辞

ナノ粒子の選定において、京都工芸繊維大学播磨研究室の皆様には非常に有益なご助言を頂きました。また、量子化学計算においては、東京都市大学高田達雄名誉教授にご指導頂きました。心より感謝申し上げます。

注

*1 本稿では、過去の報告 [4-6] に従い、電氣的に中性な分子からひとつの電子を取り去るために必要なエネルギーをイオン化エネルギーと表現する。

参考文献

- [1] J.H. Mason, Proceedings of the IEE - Part I: General, **98**, 44 (1951).
- [2] D.W. Kitchin and O.S. Pratt, Power Apparatus and Systems, Part III. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, **81**, 112, (1962).
- [3] L. Niemeyer, L. Pietronero, and H.J. Wiesmann, Phys. Rev. Lett., **52**, 1033 (1984).
- [4] J.C. Fothergill, L.A. Dissado, and P.J.J. Sweeney, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **1**, 474, (1994).
- [5] L.A. Dissado, S.J. Dodd, J.V. Champion, P.I. Williams, and J.M. Alison, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **4**, 259, (1997).
- [6] K. Kudo, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **5**, 713, (1998).
- [7] 電気学会技術報告, 第 1051 号 (2006).
- [8] 電気学会技術報告, 第 1148 号 (2009).
- [9] S. Alapati and M.J. Thomas, IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., **19**, 697, (2012).
- [10] J.L. Vicente, A.C. Razzitte, M.C. Cordero, and E.E. Mola, Phys. Rev. E, **57**, R1, (1998).
- [11] L.A. Dissado, J.C. Fothergill, N. Wise, and J. Cooper, J. Phys. D: Appl. Phys., **33**, L109, (2000).
- [12] I.M. Irurzun, P. Bergero, V. Mola, M.C. Cordero, J.L. Vicente, and E.E. Mola, Chaos, Solitons & Fractals, **13**, 1333, (2002).
- [13] P.L. Dammig Quina, L. Herrera, I.M. Irurzun, and E.E. Mola, Comput. Mater. Sci., **44**, 330, (2008).
- [14] T. Takada, T. Ishii, Y. Komiyama, H. Miyake, and Y. Tanaka, IEEJ Trans. FM, **132**, 1151, (2012).
- [15] T. Takada, T. Ishii, Y. Komiyama, H. Miyake, and Y. Tanaka, IEEJ Trans. FM, **133**, 313, (2013).
- [16] Y. Suzuki, K. Uesugi, N. Takimoto, T. Fukui, K. Aoyama, A. Takeuchi, *et al.*, AIP Conf. Proc., **705**, 344, (2004).
- [17] K. Uesugi, M. Hoshino, A. Takeuchi, Y. Suzuki, and N. Yagi, Proc. SPIE, **8506**, 850601I, (2012).
- [18] S.T. Bromley and F. Illas, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 1078, (2007).
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, *et al.*, Gaussian, Inc., Gaussian09 D.01, Wallingford, CT, 2009.
- [20] C.G. Zhan, J.A. Nichols, and D.A. Dixon, J. Phys. Chem. A, **107**, 4184, (2003).
- [21] G. Zhang and C.B. Musgrave, J. Phys. Chem. A, **111**, 1554, (2007).
- [22] N. Shimizu, 44th Symposium on electrical and electronic insulating materials and application in system,

M-1, (2013).

成果発表

- 1) 岩田 晋弥、平成 26 年度大阪市立工業研究所大阪府立産業技術総合研究所合同発表

会 P16.

- 2) 岩田 晋弥、四宮 徳章、山東 悠介、伊藤 盛通、竹内 晃久、鈴木 芳生、平成 27 年電気学会全国大会, 1BL-C1, 2-007.