

平成 21 年 3 月 31 日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19560310

研究課題名（和文） 金属フタロシアニン添加ナノコンポジット高分子絶縁材料の耐トリーイング性の向上

研究課題名（英文） Improvement for Treeing Endurance of Nanocomposite Polymeric Insulating Material Added with Metallic Phthalocyanine.

研究代表者

氏名（ローマ字）：山野芳昭（YAMANO YOSHIAKI）

所属機関・部局・職：千葉大学・教育学部・教授

研究者番号：90134791

研究成果の概要：金属フタロシアニン(M₂Pc)と Al₂O₃ ナノ粒子とを LDPE に混入して、耐トリーイング性に優れた材料の創製について検討を行った。Ni₂Pc を 1.5wt% および Al₂O₃ ナノ粒子を 5wt% 混入した LDPE 試料のトリー発生電圧は LDPE 単体試料と比較して約 2 倍上昇した。また、絶縁破壊までの印加時間は、LDPE 単体試料と比べて約 8 倍長くなり、トリー進展速度の抑制効果が顕著に現れることがわかった。また、上記の Ni₂Pc と Al₂O₃ の両方を混入した試料は Al₂O₃ ナノ粒子のみを混入した試験試料よりも耐トリーイング性が向上していることが示された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008 年度	1,800,000	540,000	2,340,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：LDPE, 電気トリー, 添加剤, ナノフィラー, フタロシアニン,

1. 研究開始当初の背景

固体高分子絶縁材料の絶縁破壊は、ほとんどの場合、電気トリー（以下、トリーと記す）の発生がトリガとなる。耐トリーイング性に優れた固体高分子絶縁材料の開発は、重電機器のみならず、高電圧電源が組み込まれた電子機器等の安全性・高信頼性にとっても重要である。電子機器の分野では小型化・軽量化が重要視されるため、100kV/cm程度の高電界強度（重電機器より一桁高い）にて絶縁材料が使用されることが多い。従来は、トリーの

発生を抑制するために、発生原因となる材料中のボイド・異物や欠陥を除去して材料本来の絶縁性能を引き出すことに研究の主眼が注がれてきた。しかし、電子機器のような厳しい条件での絶縁信頼性を向上させるには、耐トリーイング性を発揮する新たな機能を絶縁材料に付加させることが必要である。

このような観点から本研究申請者は、高分子絶縁材料に芳香属物質を添加（混入）させることによる耐トリーイング性に優れた絶縁材料の実現について研究を行ってきた。その

結果、微量 (0.5~075wt%) のアントラセン (An) やアズベンゼン (Az) を低密度ポリエチレン (以下、LDPEと記す) に添加 (混入) させると、トリー発生電圧がLDPE単体と比較して4倍程度上昇することを明らかにした⁽¹⁾。トリー発生電圧上昇の原因は、下記の4項目が複合的に作用しているものと考えられる。

- (1) 芳香属添加剤とキャリア電子との衝突の際のπ電子励起作用によりキャリア電子の運動エネルギーが低下する。
- (2) 添加剤によりLDPEの高次構造に変化が起こり、LDPEのフリーボリュームが減少し、キャリア電子の運動が抑制される。
- (3) 添加剤混入に起因して発生した空間電荷により電界が緩和される。
- (4) 混入した添加剤は絶縁材料中では半導電性の数100nm以下の微結晶として存在するため、それにより電界の集中が緩和される。

ただし、上記の4つの項目に対応する現象が作製した試験試料において生じていることについては実験的にも確認しているが、どの項目がトリー発生電圧の上昇に対して優勢に作用しているかは明確になっていない。トリー発生電圧を上昇させる機能が確実かつ長期間にわたって発揮できる絶縁材料を設計するためには、このことを明確にする必要がある。

一方、無機ナノフィラーを用いたナノコンポジットを絶縁材料へ適用すると、耐部分放電性や低電界トリーイング寿命の向上に効果があることが国内外で報告されている⁽²⁾。低電界トリーイング寿命とは、電界が比較的低い状態での電圧印加から、トリー発生を経て絶縁破壊に至るまでの時間ナノコンポジット化された絶縁材料は、機械的強度、熱伝導性や熱収縮性も向上するため、高信頼性絶縁材料の実現には欠かすことのできないテクノロジーと考えられる。

2. 研究の目的

本研究の目的は、芳香属添加剤と無機ナノフィラーによりLDPEのナノコンポジット化を図り、トリー発生電圧の大幅な上昇と低電界トリーイング寿命の長期化の両方を兼ね備えた絶縁材料の開発を目的とする。具体的には、以下の項目を明らかにすることにある。

- (1) 金属フタロシアニンと無機ナノフィラーを用いた芳香属添加ナノコンポジットLDPEの作製に関して、耐トリーイング性 (トリー発生電圧および低電界トリーイング寿命) の向上効果が発揮できる最適作製条件 (金属フタロシアニンの金属および無機ナノフィラーの種類、添加 (混入) 量等) を確立する。
- (2) 金属フタロシアニン添加ナノコンポジットLDPEにおける耐トリーイング性が

発揮されるメカニズムを実証的に検討し、検証結果を基に、耐トリーイング性に優れた芳香属添加ナノコンポジットLDPEの設計指針を確立する。

3. 研究の方法

(1) 添加剤および試料作成方法

使用した金属フタロシアニン (M_{Pc}) を図1に示す。中心金属 (図中のM) の種類を変えたもの4種類 (Mg, Fe, Cu, Ni) と中心金属のないものとの計5種類を用いた。また、Al₂O₃ ナノ粒子は平均粒径が22.2~47.7nmのものである。これらのLDPEへの混入は我々の実験室で行った。M_{Pc} と Al₂O₃ ナノ粒子のLDPEへの混入濃度は、それぞれ0.5~3wt%と0.5~5wt%である。

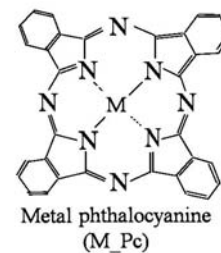


図1 金属フタロシアニン

添加剤を混入したLDPEは、ブロック状に成型し、130℃にて電極針を挿入した。使用した電極針は、直径1mm、先端角度30°、先端曲率半径5μmのオクラ宝石精機製のものである。針先端とLDPEブロック底面との間の距離 (電極間隔) は3mmに設定した。以下では、M_{Pc}の中心金属の違いを、たとえば”Ni_{Pc}”と記す。また、中心金属のないフタロシアニンを”H₂Pc”、LDPE単体試料は”PE”と略記する。

(2) トリー発生電圧 (TIV) の測定

図2にトリーイング試験装置の概要を示す。試験試料の針に交流高電圧 (50Hz) を印加して、トリーイング試験を行った。試験試料はシリコーン油中に浸してある。トリー発生に基づくPDパルスを図2中のインピーダンス”Z”を介してオシロスコープで観測する。電圧印加は、まず8kVまで印加電圧を瞬時に上昇させ、その状態で電圧を5分間印加する。トリー発生に基づくPDパルスがオシロスコープにて観測されない場合は、印加電圧を1kV上昇させ、さらに5分間印加する。この操作を、トリー発生に基づくPDパルスが観測されるまで繰り返す。なお、PDパルスの最小検出感度は0.8pCである。1条件につき、5個の試料を用いてTIVの測定を行った。なお、図2中の”R”は、電極保護用の抵抗である。

(3) 破壊時間特性の測定

耐トリーイング特性を評価する場合、トリー発生電圧とともに、トリーが発生してから

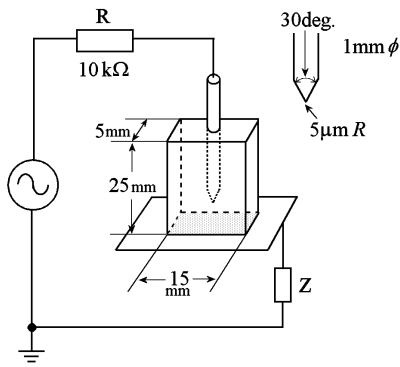


図2 トリーイング試験装置の概要

破壊に至るまでの時間（トリー進展速度）も重要なファクターとなる。特にエポキシ樹脂等のナノコンポジットは、トリー進展の抑制に効果があるといわれている。本研究における試験材料のナノコンポジット化の目的もトリー進展速度の抑制にある。このような理由から、一定の交流電圧を印加した状態でトリー発生から破壊に至るまでの時間（破壊時間特性）の測定を行った。その測定結果をワイブル確率紙にプロットして、 M_{Pc} および Al_2O_3 ナノ粒子の混入による特性の変化について検討を行った。

(4) 試料からの電界発光スペクトルの測定

電界発光は、印加電圧がトリー発生電圧以下の状態で（すなわち PD パルスが検出されない状態で）試料針先端近傍から発光が生じる現象である。本研究において電界発光のスペクトルを測定する目的は、針先より放出された電子の M_{Pc} への衝突によって励起した M_{Pc} が基底状態へ戻るときに放出される発光を検知しようとするものである。これによって、試験試料中の M_{Pc} において π 電子励起作用が機能しているか否かを知ることができる。試験試料の針に交流高電圧（50Hz）を印加して、試料針先端近傍における発光のスペクトル観測を行った。試験試料はシリコン油中に浸してある。印加電圧を 8 kV まで上昇させ、トリーの発生がない（電流パルスが検出されない）ことを確認して、発光スペクトルの測定を、PMT(Photo Multiplier Tube)と光学フィルタを用いて行った。

4. 研究成果

(1) LDPE への M_{Pc} の混入がトリー発生電圧 (TIV) に及ぼす影響

実験に用いた M_{Pc} の LDPE への混入が TIV へ及ぼす影響について、図 3 に添加剤混入濃度 0.5wt% の場合を代表例として示す（ナノ粒子の混入は無し）。実験に用いた全ての M_{Pc} において、それらを LDPE に混入すると、

LDPE 単体のものより TIV が上昇している。これは少なくとも、実験に用いた全ての M_{Pc} がトリー発生を抑制する効果を持つことを示している。

また、 M_{Pc} の中心金属 (M) の種類が変わると、TIV が変化している。図 3 においては（すなわち、混入濃度 0.5wt% においては）、 Ni_{Pc} を混入したものが最も高い TIV を示している。混入濃度を 3wt% まで高くしても、 Ni_{Pc} を混入した試料が安定して高い TIV を示している。（図 5）。

(2) LDPE への Al_2O_3 ナノ粒子混入が TIV に及ぼす影響

図 4 に Al_2O_3 ナノ粒子の混入濃度と TIV との関係を示す（ M_{Pc} の混入は無し）。図に示すように、混入濃度の増加に対して TIV は緩やかに上昇する。混入濃度 5 wt% で LDPE 単体試料(0%)と比べて、約 1.3 倍程度の上昇にとどまる。本実験で用いた LDPE は結晶性高分子であるので、ナノ粒子が造核剤として作用し、細かな球晶が多数形成されて結晶化度が上昇しているものと推定されるが、そのことが TIV を上昇させているものと考えられる。

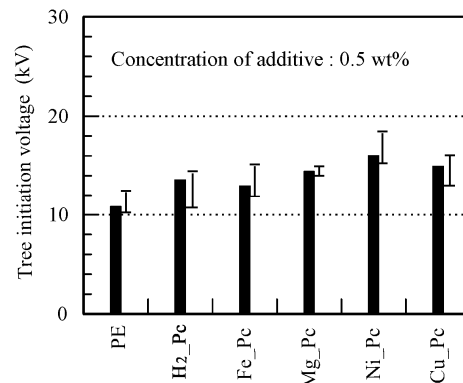


図3 各種 M_{Pc} 混入試料のトリー発生電圧

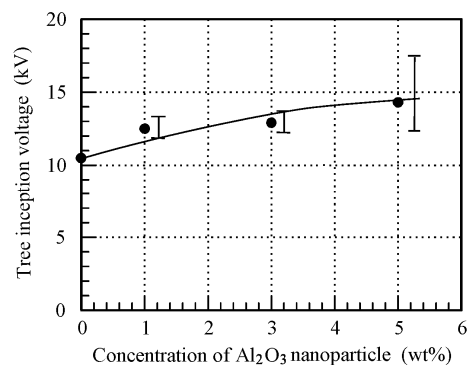


図4 Al_2O_3 ナノ粒子の添加濃度と TIV との関係

(3) LDPEへのM₂PcとAl₂O₃ナノ粒子混入がTIVに及ぼす影響

図3で示したように、LDPEへのM₂Pcの混入によるTIVの上昇が最も高い値を示したのはNi₂Pcであった。この実験結果を踏まえて、これ以降は、M₂PcとしてNi₂Pcを取り上げて、それとAl₂O₃ナノ粒子をLDPEに混入した材料についてのTIV特性について検討する。

図5はAl₂O₃ナノ粒子を5wt%混入した場合と混入しない場合の両方について、Ni₂Pcの混入量とTIVとの関係を示したものである。Al₂O₃ナノ粒子なしの場合は、Ni₂Pcの混入量が増加するとTIVが上昇する。Ni₂Pcの混入量が3wt%におけるTIVはLDPE単体に比べて約1.7倍上昇する。しかし、TIVの上昇は、Ni₂Pcの混入量の増加にともない飽和する傾向を示す。一方、Al₂O₃ナノ粒子を5wt%混入した材料にNi₂Pcを混入した場合は、図に示すように、Al₂O₃ナノ粒子のみの材料と比較してTIVが上昇していることがわかる。しかし、Ni₂Pcの混入量が3wt%のTIVは、Al₂O₃ナノ粒子なしとほぼ同じ値となった。

また、Ni₂Pc単体の混入試料におけるTIVは混入濃度3wt%で約19kVであり、それ以上高濃度に混入しても、TIVの上昇は飽和傾向にあり、さらなる上昇は観測されない。言い換えると、Ni₂Pcを高濃度に混入すると、逆に大幅なTIVの上昇を抑制する働きがあるとも解釈できる。

(4) LDPEへのM₂PcとAl₂O₃ナノ粒子混入がトリー進展速度に及ぼす影響

Ni₂Pcを混入した試料においては、トリー発生電圧が比較的高いため(図3)、発生するトリーの形状はまりも状となる。この形状のトリーが発生すると、トリーの進展に時間がかかる。したがって、良く伸びる形態のトリー(通常、トリー状トリーと呼んでいる。)が発生するLDPE単体試料におけるトリーの進展特性とM₂Pc等を混入した試料で発生するまりも状トリーの進展特性とを単純に比較できない。そのため本研究では、全ての試験試料において同じ形状のトリーを発

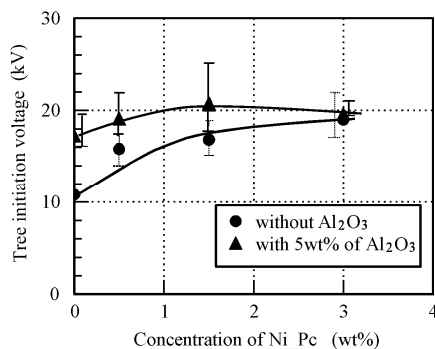


図5 M₂PcとAl₂O₃ナノ粒子を混入した試料のTIV

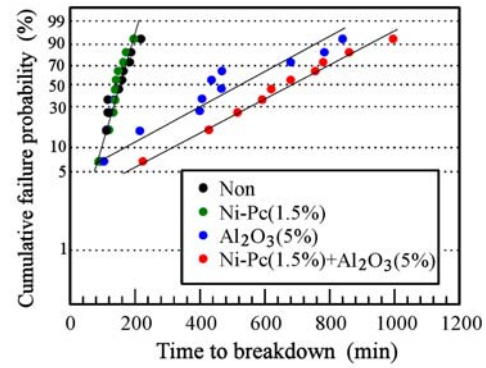


図6 絶縁破壊までに要する時間と累積破壊確率との関係(Ni₂PcおよびAl₂O₃混入の影響)

生させるようにするため、以下に述べる電圧の印加方法により、各試料で発生するトリー状トリーの進展特性の比較を行った。

図6は、Ni₂PcとAl₂O₃ナノ粒子を混入した試料における電圧印加時間と累積破壊確率との関係をワイブル確率紙上にプロットして示したものである。測定時の電圧印加方法は、まず最初に20kVまで電圧を素早く上昇させ、30s間その電圧を維持する。その間に、全ての試料においてトリーが発生する。その後、直ちに10kVまで電圧を降下させ、10kVを維持させた状態でトリーを成長させる。図6において横軸の”Time to breakdown”すなわち”絶縁破壊までの時間”とは、10kVまで電圧を降下させてから破壊に至るまでの時間である。また、図に示した特性は、Ni₂PcとAl₂O₃ナノ粒子の両方を混入したときにその効果が顕著に表れる混入濃度のときのものである。

図6に示すように、トリーの進展の抑制に最も効果があるのは、Ni₂PcとAl₂O₃ナノ粒子の両方を混入した試料である。LDPE単体試料(図中のNon)と比べると、絶縁破壊までの時間が8倍程度長い値を示している。一方、Ni₂Pcのみを混入した試料における破壊までの時間はLDPE単体試料と変わらない。すなわち、Ni₂Pcのみの混入は、トリー発生電圧(TIV)を上昇させる効果はあるが、発生したトリーの進展を抑制させる効果はないことを意味している。また、Al₂O₃ナノ粒子のみを混入した試料については、図に示すように破壊までの時間を長くする効果があるが、Ni₂PcとAl₂O₃ナノ粒子の両方を混入した試料における効果と比較すると、その効果は低いことがわかる。

図7はAl₂O₃ナノ粒子の混入量を5wt%一定とした状態でNi₂Pcの混入量のみを変化させたときの累積破壊確率を示したものである。図に示すように、破壊までの時間が最も長い試料はNi₂Pcを1.5wt%混入したものである。Ni₂Pcの混入量が0.5wt%と5wt%

における累積破壊確率は、図7をみると、2つの直線に折れ曲がった特性を示している。これは、トリーが進展して絶縁破壊に至るまでの過程で、特性を決定づける要因が2種類あることを示している。

(5) 試験試料からの電界発光スペクトル

図8はLDPE単体およびNi₂Pc混入試料からの電界発光スペクトルの測定結果を示す。測定時の印加電圧は各試料のTIVの90%に相当する値である。なお、Ni₂PcとAl₂O₃ナノ粒子を混入した試料の電界発光スペクトルは、Ni₂Pcのみの試料と同様であったので、図8には載せていない。

Ni₂Pcを混入した試料(PE/Pc)の電界発光スペクトルは、LDPE単体試料(PE)と比較すると、波長が770nm近辺でNi₂Pc試

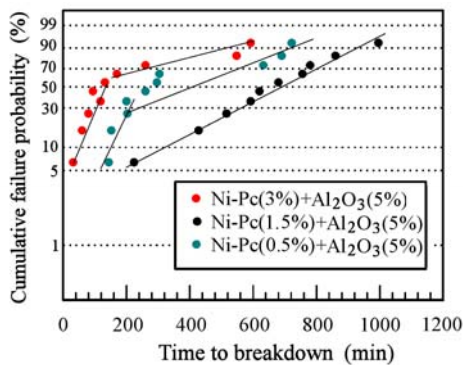


図7 絶縁破壊までの時間と累積破壊確率との関係 (Ni₂Pcの混入量に影響)

料(PE/Pc)の固有の発光スペクトルが存在することがわかる。このスペクトルは、Ni₂PcのUV吸収スペクトルから判断すると、Ni₂Pcが励起状態から基底状態へ戻るときに放出されるエネルギーに相当するものと考えられる。すなわち、試料に混入したNi₂Pcは、針先から放出された電子の運動エネルギーの一部を吸収し、トリー発生の抑制に対して効果を発揮しているものと考えられる。

(6) 試験試料中のNi₂Pcの析出状態の観測

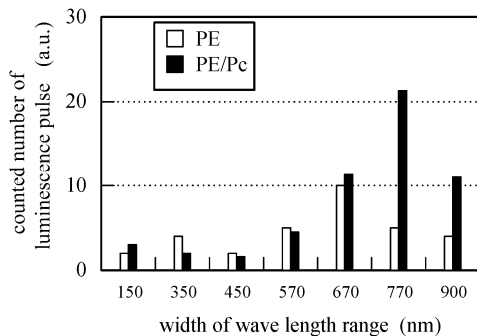


図8 LDPE単体試料とNi₂Pc混入試料の電界発光スペクトル

図9に示す写真は、試験に用いた試験材料(LDPEにNi₂PcおよびAl₂O₃を混入した材料)を50μm厚のフィルム状に整形し、それを高倍率の光学顕微鏡(×1000)で透過光にて観測したものである。

各透過光写真において、数μm~10μm程度の大きさの黒く見える析出物は、Ni₂Pcの結晶である。このNi₂Pcの量について、Ni₂Pcの混入量とAl₂O₃ナノ粒子の混入量の変化による違いについて説明する。例えば、Ni₂Pcのみを混入した試験材料(Al₂O₃:0%)についてそれぞれを比較すると、Ni₂Pcの混入量が多くなるにつれて、Ni₂Pcの結晶の析出物の量が多くなっている。Al₂O₃ナノ粒子の有無による析出物の量の変化について見てみると、ナノ粒子が混入されている材料の方が、Ni₂Pcの析出量が少ない。このことはNi₂Pcの混入量が0.5%と1.5%の材料で顕著に確認できる。

Al₂O₃ナノ粒子を混入すると、Ni₂Pcの析出物の数が少なくなることについては、Al₂O₃ナノ粒子の表面にNi₂Pcが吸着するため、Ni₂Pcの析出物としてLDPE中に観測される量が少なくなるによるものと考えられる。しかし、Al₂O₃ナノ粒子表面に吸着するNi₂Pcの量には限りがあるため、Ni₂Pcの混入量を増やしていくと、図9のNi₂Pcを3%混入した試料のように、多くの析出物が観測される。これらのことは、AFMによる観測でも確認できる。

Ni₂Pcの結晶はもともと半導体的な性質を持つので、(5)で述べたπ電子の励起によるトリーの発生自体を抑制する効果はあっても、発生したトリー進展を抑制する効果は期待

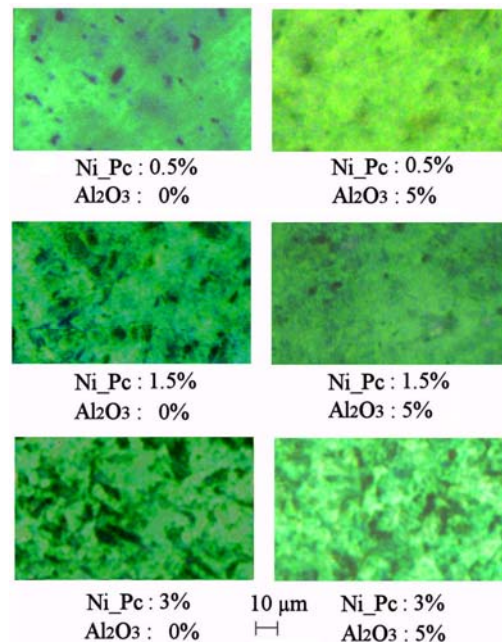


図9 フィルム状試験材料の透過光顕微鏡写真

できないことがわかった。したがって、図6に示した Ni_Pc のみを混入した試験試料のトリ－発生から絶縁破壊までの時間は LDPE 単体試料とほぼ同じ特性を示すことになる。

一方、図7示したように、Ni_Pc と Al₂O₃ の両方を混入した試験試料において、Ni_Pc の混入量が3%と0.5%の特性に屈折点が現れること、および Ni_Pc を1.5%混入した試料より絶縁破壊までの時間が短いことについては、以下のように説明できる。すなわち、図9に示したとおり Ni_Pc の混入量が多いとそれに応じて半導電性の Ni_Pc 微結晶の析出量が多くなり、トリ－進展を抑制する効果はなくなる。言い換えると、トリ－が進展して、トリ－先端がたまたま Ni_Pc 微結晶の分散が密になっている個所に達した場合、進展を抑制する効果は発揮できなくなる。すなわち、図7の Ni_Pc:3%, Al₂O₃:5%の特性では、屈折点を境に、それより絶縁破壊までの時間が短い領域では Ni_Pc 微結晶の析出物によってトリ－進展特性が支配され、抑制効果が発揮されてないケースであり、逆に破壊までの時間が長い領域ではトリ－の進展の抑制効果がある程度発揮されているケースを示しているものと考えられる。また、Ni_Pc:0.5%, Al₂O₃:5%の試料の場合に現れる屈折点は、Ni_Pc の混入量が少ないため、試料中の Ni_Pc の量が粗の領域の部分にトリ－先端が達した場合、抑制効果が見られなくなることが原因と考えられる。

[成果のまとめ]

金属フタロシアニン(M_Pc)と Al₂O₃ ナノ粒子とを LDPE に混入して、耐トリ－イング性に優れた材料の創製について検討を行った。本研究によって得られた成果を以下に番号順に示す。

(1) Ni_Pc を1.5wt%および Al₂O₃ ナノ粒子を5wt%混入した LDPE 試料のトリ－発生電圧は LDPE 単体試料と比較して約2倍上昇した。また、絶縁破壊までの時間は、LDPE 単体試料と比べて約8倍長くなり、トリ－進展速度の抑制効果が顕著に現れることがわかった。

(2) Ni_Pc のみを LDPE に混入した試料の場合、トリ－発生電圧は約1.5倍上昇する。しかし、絶縁破壊までの印加時間は LDPE 単体試料とほぼ同じ値にとどまり、トリ－進展速度の抑制効果はない。

(3) Al₂O₃ ナノ粒子のみを LDPE に混入した試料の場合、混入量が0～5wt%の範囲で、トリ－発生電圧は1.2～1.4倍程度の上昇となる。混入量の変化に対して、トリ－発生電圧はほとんど変化しない。一方、絶縁破壊までの時間は、混入量5wt%で約5倍程度長くなる。

(4) 上記(1)の Ni_Pc と Al₂O₃ ナノ粒子とを混入した LDPE 試料の耐トリ－イング性向上は、Ni_Pc のπ電子励起作用および Al₂O₃ ナノ粒子表面への Ni_Pc の吸着効果、そして Al₂O₃ ナノ粒子のもつトリ－進展抑制効果が起因しているものと考えられる。

[参考文献]

(1) Y. Yamano and M. Ishigaki “Increase in Tree Initiation Voltage for Low Density Polyethylene by Additive of Polycyclic Aromatic Compound”, IEEJ Trans A, vol.125, No.8 pp.705-710 (2005)

(2) T. Imai, F. Sawa, T. Ozaki, T. Shimizu, S. Kuge, M. Kozako and T. Tanaka “Effects of Epoxy/Filler Interface on Properties of Nano-or Micro-composites”, IEEJ Trans A, vol 126, No2 pp.84-91 (2006)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

① 山野芳昭, 飯塚正明、金属フタロシアニン添加 Al₂O₃ ナノコンポジット LDPE の電気トリ－発生特性、静電気学会講演論文集'08、19pA-3、2008年9月

② 今井光輝, 山野芳昭, 飯塚正明、フタロシアニン添加ナノコンポジット LDPE のトリ－発生特性、20年度電気学会基礎・材料共通部門大会、XII-9、2008年8月

③ 山野芳昭, 飯塚正明、エポキシ樹脂中の電気トリ－発生に及ぼすフタロシアニン添加の効果、平成20年電気学会全国大会、2-060、2008年3月

④ 山野芳昭, 飯塚正明、エポキシ樹脂のトリ－発生特性へのフタロシアニン添加の効果、静電気学会講演論文集'07、10pC-6、2007年9月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山野 芳昭 (YAMANO YOSHIAKI)

千葉大学・教育学部・教授

研究者番号：90134791

(2) 研究分担者

飯塚 正明 (IIZUKA MASAOKI)

千葉大学・教育学部・准教授

研究者番号：40396669