

## 論 文

## シリコーン油中へのパルス電荷注入時に みられる異常現象

石井 新之助\*, 土田 繁夫\*\*, 大橋 朝夫\*\*\*  
水野 幸夫\*\*\*\*, 長尾 雅行\*\*\*\*, 小崎 正光\*\*\*\*  
(1992年10月27日受理)

### The Anomalous Current Phenomena Observed by Pulsed Charge Injection in Silicone Oil

Shinnosuke ISHII,\* Nuio TSUCHIDA,\*\* Asao OHASHI,\*\*\*  
Yukio MIZUNO,\*\*\*\* Masayuki NAGAO\*\*\*\* and Masamitu KOSAKI\*\*\*\*

(Received October 27, 1992)

This paper describes the anomalous phenomena on transient current in silicone oil that is observed by pulsed charge injection with thin film tunnel emitter ( $\text{Al-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO-Au}$ ). The duplex insulating layer ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}$ ) between emitter and base is very strong, so it is possible to widely change the quantity of charge carrier from space charge free condition to space charge limited. The peak current and the carrier transit time depend significantly on the gap length, temperature and liquid viscosity. The phenomena cannot be explained by simple space charge limited current theory. We present a new model in which propagation of thermal pulse with higher speed than that of charge carrier is considered. The experimental results are explained by the model without inconsistency.

### 1. まえがき

液体誘電体は各種電気機器の冷却および絶縁媒体として古くから使用されているが、不純物を取り込みやすく

**キーワード:** シリコーン油, パルス注入, 薄膜トンネルエミッタ, 空間電荷制限伝導

\* 一関工業高等専門学校電気工学科 (021 一関市萩莊字高梨)

Department of Electrical Engineering, Ichinoseki National College of Technology, Haghisou Takanashi, Ichinoseki, 021 Japan

\*\* 豊田工業大学制御情報工学科 (468 名古屋市天白区久方2-12-1)

Control and Information Engineering, Toyota Technological Institute, 2-12-1, Hisakata, Tempaku-ku, Nagoya, 468 Japan

\*\*\* 愛知工業大学電気工学科 (470-03 豊田市八草町八千草1247)

Department of Electrical Engineering, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yagusa-cho, Toyota, 470-03 Japan

\*\*\*\* 豊橋技術科学大学電気電子工学系 (441 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1)

Department of Electrical and Electronics Engineering, Faculty of Engineering, Toyohashi University of Technology, 1-1, Higarigaoka, Tenpaku-cho, Toyohashi, Aichi, 441 Japan

その電気伝導現象は複雑で、実験の再現性にとぼしいのが実情である。そこで、紫外線やX線照射等の方法で液体中にキャリヤを生成し、そのときの誘起伝導を調べることにより、伝導機構を解明する試みがなされてきた<sup>1-4)</sup>。しかしこれらの方法ではキャリヤ注入量を微妙に調整することが不可能であった。著者らは、液体中で安定に動作する薄膜エミッタを用いて伝導機構を調べているが、この薄膜エミッタはバイアス電圧の変化によって電荷注入量を広範囲に変えられるところに大きな特徴がある。そこで、この素子を用いて近年P.C.B.の代替品として用いられているシリコーン油中へキャリヤ注入を行い、空間電荷に制限されない状態（以後S.C.F.と記す）から空間電荷制限状態（以後S.C.L.と記す）の過渡電流波形を詳細に調べた。その結果、過渡電流値とキャリヤ走行時間において、従来報告されてきた理論波形とは異なる異常過渡電流波形を観察することができた。本論文は、この異常現象（第3章で定義する）における粘性、ギャップ長、温度の影響について述べ、その現象を引き起こすと考えられる原因について検討したものである。

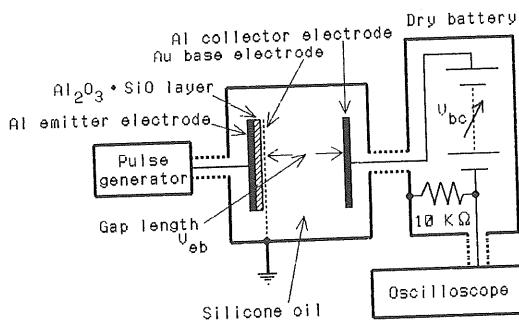


図1 測定回路

Fig. 1 Measuring system.

## 2. 実験方法

### 2.1 薄膜エミッタの構造と作製方法

薄膜エミッタは、M(金属)-I(絶縁物)-M(金属)のサンドイッチタイプの構造をした素子である。その作製方法の詳細については、既に報告している<sup>5)</sup>ので以下に簡単に説明する。顕微鏡用のスライド・ガラスにエミッタ電極を真空蒸着し、その表面を230°Cの空気中で熱酸化してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成する。その上にSiOを真空蒸着し、全体として200 Å程度以下の複合絶縁膜とする。この絶縁膜には高電界がかかるので、縁端部での電界集中を防ぐため周辺部分にさらに厚くSiOを蒸着する。最後にベース電極としてAuを100 Å程度低蒸着速度で蒸着し、全体としてサンドイッチ構造の素子(Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO-Au)とする。なお、コレクタ電極も顕微鏡用のスライド・ガラスにAlを真空蒸着して作製したものを使いた。

### 2.2 測定回路

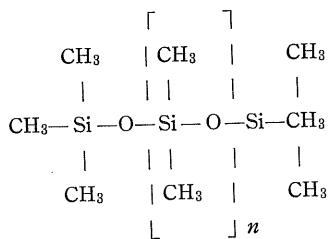
過渡電流測定には図1のようにベース電極を接地し、ベース電極に対してエミッタ電極に負のパルス電圧V<sub>eb</sub>を、コレクタ電極に正のキャリヤ駆動電圧V<sub>bc</sub>を印加して行った。パルス電圧印加には、ヒューレット・パッカード製パルス発生器(タイプ214B)、電流測定にはソニー・テクトロニクス製オシロスコープ7904(7A22プリグイン)を用いた。ベース・コレクタ電極間電圧V<sub>bc</sub>の印加には、90Vの積層乾電池を直列にして用いた。

測定電流は微小であるので、測定系のシールドには特に留意した。また、ベース・コレクタ電極間のギャップ長は、銅箔をスペーサとしてテフロン製のホルダーで固定している。

### 2.3 試料

実験に使用したシリコーン油は、次のような分子構造を持ったジメチルシロキサンで、主に1cSt(信越化学製)、10, 50, 70, 100cSt(東芝製TSF-451)の粘性の

ものを用いた。



実験にあたっては、1cStのシリコーン油は蒸留精製したうえにジフェニルを混入したものを用い、その他のものは1μmのフィルタで真空ろ過した後に行った。ジフェニルは電子親和力が大であるため、注入電子はすぐジフェニルアニオンを形成すると考えられ、キャリヤの正体が明らかであるので用いた。なおここでのべる異常現象はジフェニル混入の有無に関わらず見られるものである。

### 3. 実験結果と考察

液体中への注入キャリヤを可能な限り薄くシート状にすると、キャリヤの到達時刻からタイム・オブ・フライト法によりキャリヤ移動度を求めることができる。従つて、キャリヤ注入時の過渡電流波形を解析し、明らかにすることは伝導現象解明にとって重要である。薄膜エミッタは、わずかのバイアス電圧の変化によってけた違ひの電子放出量を制御できるので、S.C.F.の状態からS.C.L.へと変化する様子を詳細に観察することができる。薄膜エミッタは、ベース電極に対してエミッタ電極に負の電圧を印加すると、ベース電極の表面から電子を放出する素子であるが、この素子の放出特性の典型的な例を図2に示した<sup>6)</sup>。エミッタは、6.7×10<sup>-3</sup>Paの真空中容器の中に設置された。ベース・コレクタ電極間電圧をあまり高くすると、二次電子の影響や電極表面の損傷が大きくなるので、低電界中の放出電荷量を測定した。放出電荷量は、過渡電流波形を時間積分して求めたものである。この例では、8Vから25Vまでの注入レベル(V<sub>eb</sub>)に対して、3pCから10<sup>4</sup>pCまでの電子を注入できることがわかる。また、注入レベルが大きくなり放出電荷量が500pC近くになると、空間電荷効果が効いてきて飽和する傾向が見られる。これらの特性から、薄膜エミッタは空間電荷効果を引き起こすのに十分な液体中へのキャリヤ注入源と考えられる。

図3は、1cStのシリコーン油に10<sup>4</sup>ppmのジフェニルを混入した試料中へ、シート状にキャリヤ注入(パルス幅20μs、ギャップ長50μm)を行った時の波形である。注入レベルは10.3V一定にし、ベース・コレクタ電極間電圧を変えている。注入後平坦な電流値が存在する

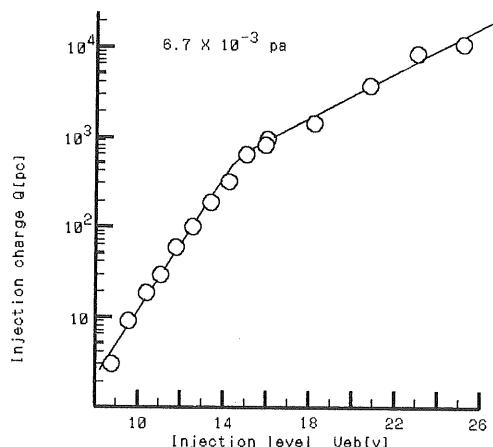


図2 薄膜エミッタの電子放出特性

Fig. 2 Electron emission characteristics of a thin film emitter.

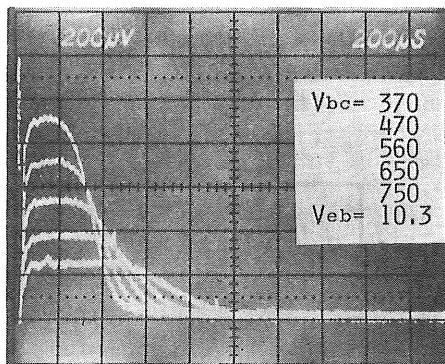


図3 過渡電流波形のベース・コレクタ間電圧依存性

Fig. 3 The dependence of base-collector voltages in transient currents.

のは、キャリヤがベース・コレクタ電極間を一定速度で走行していることを示している。注入電荷量が小さい（約25 pC）ので空間電荷効果を無視すれば、この時の波形は矩形波状になるはずであるが、電流減衰部分で違いが見られる。これはキャリヤ分布に広がりがあるためである。また、電流減衰が始まる時刻が、キャリヤ駆動電圧  $V_{bc}$  の増大とともに短くなることが明瞭に観察される。この波形は S.C.F. の場合のものである。

図4（図3と同じ試料である）から、注入レベルが12 V をこえるとピークが現れるようになり、ピーク値を示す時刻が短時間側へとシフトする状態がわかる。この図には S.C.F., S.C.L. の場合と、さらにこれから述べる空間電荷効果理論では説明が不可能な異常電流も含まれている。

図4で得られた過渡電流波形を解析するために図5に示すように過渡電流値、キャリヤ走行時間について規格

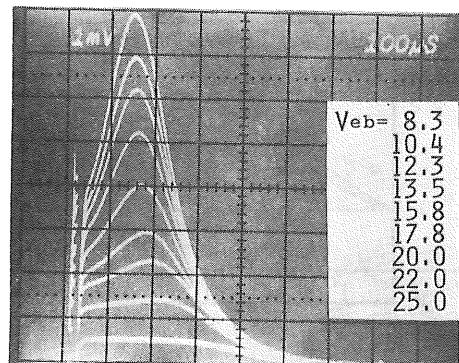


図4 低注入レベルから高注入レベルまでの過渡電流波形

Fig. 4 Transient current waves from low injection level to high.

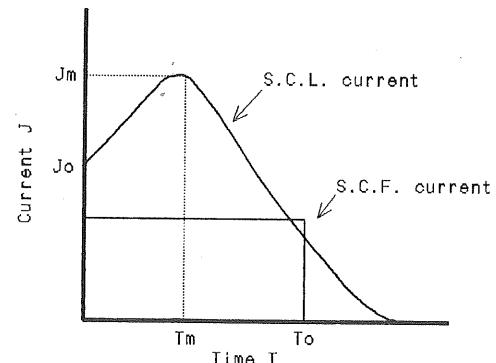


図5 電流、走行時間の規格化

Fig. 5 The normalization in peak currents and transit time.

化した値を考える。キャリヤ注入直後の電流値を  $J_0$ 、ピーク値を  $J_m$ 、S.C.F. の場合のキャリヤ走行時間を  $T_0$ 、ピーク値を示す時刻を  $T_m$  とし、電流値、走行時間をそれぞれ  $J_0$ ,  $T_0$  で規格化する。キャリヤ注入時の電流波形は、注入方法で異なってくるが、連続的に注入した場合 (Many<sup>7</sup>, Lampert<sup>8</sup> ら)、パルス的に注入した場合 (Schwartz<sup>9</sup>, Papadakis<sup>10</sup> ら) の理論波形を図6に示した。電流値について、パルス注入時は 2.2、連続注入時は 2.72 以上になることはないことが示されている。キャリヤ走行時間については注入方法によらず 0.786 以下になることはない。従って電流値が 2.2 以上またはキャリヤ走行時間が 0.786 以下になる現象を異常現象と呼ぶこととする。

図7は 50 cSt のシリコーン油について、注入レベルに対するピーク電流値、キャリヤ走行時間をそれぞれ規格化したものである。ピーク電流値、キャリヤ走行時間のそれぞれの理論値 2.72 (パルス注入に対しては 2.2), 0.786 に対して、いずれも大きな違いが見られる。粘性

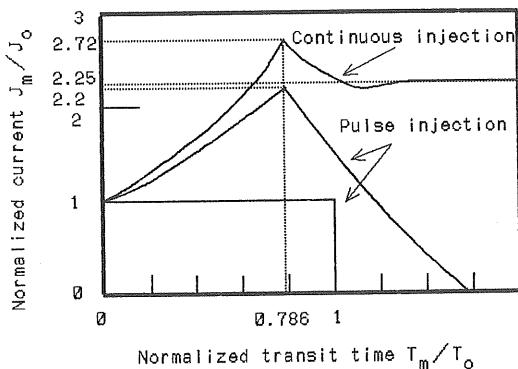


図6 Many, Papadakis 氏らの理論波形  
Fig. 6 The theoretical waves in the papers of Many, Papadakis.

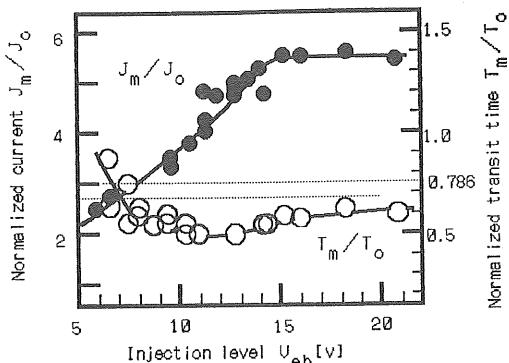


図7 50 cSt シリコーン油に対する規格化電流値、走行時間  
Fig. 7 The normalized currents  $J_m/J_o$  and transit times  $T_m/T_o$  versus injection levels  $V_{eb}$ .

表1 各種シリコーン油における規格化電流（飽和値）

Table 1 Normalized currents (saturated)  $J_m/J_o$  in various silicone oils.

Silicone oil (cSt)	1+ (diphenyl)	10	50	70	100
Normalized currents $J_m/J_o$	2.1	5.0	5.5	13.0	15.0

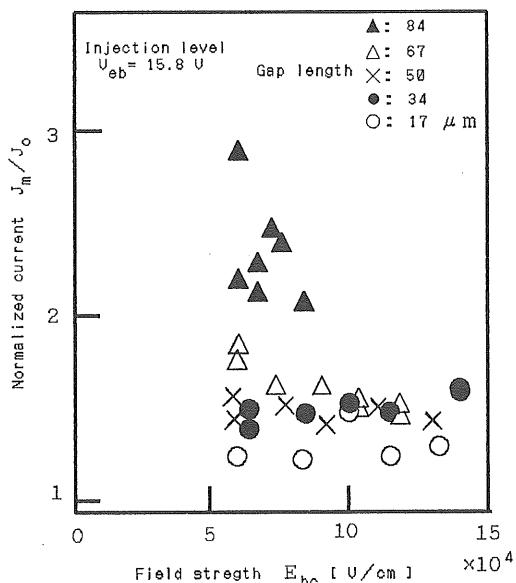


図8 規格化電流値のギャップ長依存性  
Fig. 8 The gap dependence of the normalized current.

の違った各種シリコーン油について規格化電流値を示したのが、表1である<sup>11)</sup>。粘性の大きい試料ほど、飽和値が大きいことがわかった。

図8は規格化電流値のギャップ長依存性を示したものである。試料は図3と同じものであるが注入パルス幅が

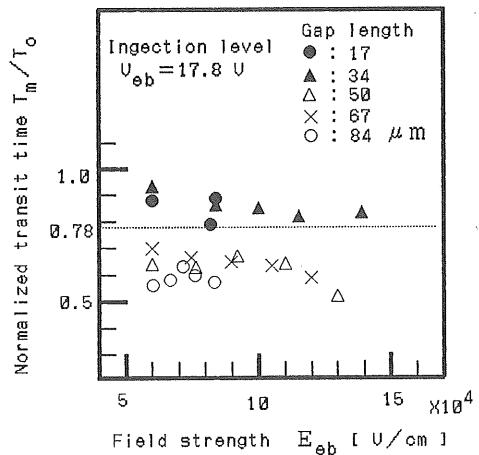


図9 規格化走行時間のギャップ長依存性 ( $T_m/T_o \sim E_{be}$ )  
Fig. 9 The gaplength dependence of a normalized transit time ( $T_m/T_o \sim E_{be}$ ).

10 μs である。同じ注入レベルに対して長ギャップほど電流値が大きく現れている。また駆動電界が大になるに従って一定値に落ち着く傾向が見られる。

図9(図3と同じ試料である)は規格化走行時間におけるギャップ長依存性を示したものである。長ギャップになるほど走行時間が小さくなることがわかる。

図10は50 cSt シリコーン油の規格化電流値の温度依存性を示したものである。温度上昇により電流値が抑制

される。10 cSt シリコーン油についても、ここでは示していないが同じ傾向が見られた<sup>12)</sup>。

以上述べたように、シリコーン油中へパルス的にキャリヤ注入したとき観察される電流波形には空間電荷効果理論では説明が困難な過渡電流値、走行時間における異常現象の存在が明らかになった。そして、この異常現象にはギャップ長、温度、粘性依存性がみられることがわかった。そこで異常性を示す原因として、次の2つをあげ考察する。

- (1) キャリヤの移動により生じた液体の流動説
- (2) 伝導電流による試料の加熱により移動度が増大するとする加熱説

### 3.1 流動説

液体中のイオンの移動によって流れの発生が予想され、この流れが電流波形に影響を与える可能性を考えられる。移動度のばらつきを流動説から説明する報告<sup>13)</sup>も多くみられる。しかしながらこれらの報告のギャップ長は数ミリ単位の比較的長いもので、本実験のように  $100\mu\text{m}$  以下のものは見られない。

流れの生じやすさの目安は(1)式のレイノルズ数で与えられる。

$$R_e = v \cdot h / \eta \quad (1)$$

ここに、 $v$ ：液体の速度 (m/s),  $h$ ：膜厚(m),  
 $\eta$ ：動粘性係数 ( $\text{m}^2/\text{s}$ )

図4の電流波形から 1 cSt のシリコーン油では  $v=33.3 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ ,  $h=50 \times 10^{-6} \text{ m}$ ,  $\eta=1 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  として  $R_e=16.7$  となる。実験で得られた波形から 10 cSt シリコーン油に対しては  $v=500 \times 10^{-2} \text{ m/s}$ ,  $h=50 \times 10^{-6} \text{ m}$ ,  $\eta=10 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  として  $R_e=25$  となる。また同じように 50 cSt シリコーン油では、 $v=12 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ ,  $\eta=50 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  として  $R_e=1.2 \times 10^{-2}$  となる。乱流から層流へ移り変わる下限の値はシラーによって  $R_{ee}=2,320$  が与えられているが、実験値はそれよりもはるかに小さい値である。 $R_e$  は  $R_{ee}$  より大きければさらさらした速い流れになり、小さい場合には粘りのあるゆっくりした流れとなることが知られている。本実験の場合  $R_{ee}$  より二けた以上小さい値であるので、液体が非常に粘りのあるものであり、流動によってキャリヤが加速される状態にあることは考えられない<sup>12)</sup>。

また図10に示したように、温度上昇によって粘度が低下すると流動が生じやすくなると思われるが、実験事実は逆に電流における異常現象が抑制されることがわかった。さらに表1に示したように粘性が大きい試料ほど異常現象が顕著に現れる傾向があり、これは流動によるとする考えでは説明できない。また、文献11で報告したように、注入レベルを大きくしていくと、キャリヤ走

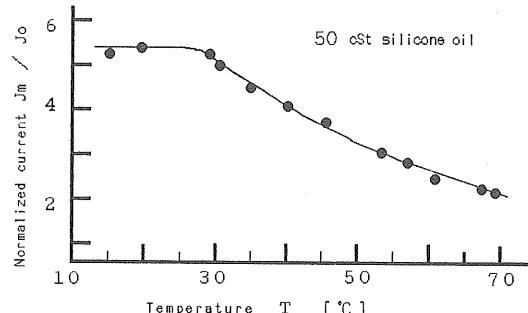


図10 規格化電流値の温度依存性 ( $J_m/J_0 \sim T$ )

Fig. 10 The temperature dependence of a normalized current ( $J_m/J_0 \sim T$ ).

行時間が最小値を示した後に逆に大きくなる現象がみられた。これも流動によるキャリヤの加速のみでは説明できない現象である。この実験データには興味ある現象が含まれているが、ここではこれ以上ふれない。

以上のように異常現象がイオンの移動によって生じた液体の流動によるとする考えには無理があることがわかった。

### 3.2 加熱説

注入電極面側が突然ある温度で加熱される場合を考える。この時の温度変化  $T(X, \tau)$  は電極間距離  $X$  と時間  $\tau$  の関数で(2)式のようにあらわされる<sup>14)</sup>。

$$T(X, \tau) = \operatorname{erf}(L_t) = \int_0^{L_t} \exp(-L^2) dL \quad (2)$$

ここで、 $L_t = X / 2(\alpha\tau)^{1/2}$

$\alpha$  : 温度伝導率

$\operatorname{erf}(L_t)$  はガウスの誤差関数である。

$L_t$  は発熱端からの距離  $X$  および熱印加後の時間  $\tau$  の関数であり、 $L_t=0.6$  のときおよそ 60% の温度に立ち上がるるので、このときの  $\tau$  が特定数と考えられる。いまシリコーン油の温度伝導率  $\alpha$  を  $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$  とすると注入パルス幅  $20\mu\text{s}$  で熱が進む距離  $x$  は  $x=0.6 \times 2(\alpha\tau)^{1/2} = 1.7 \times 10^{-4} \text{ cm} = 1.7 \mu\text{m}$  となる。

図4の電流波形からイオンが対向電極に到達する時刻  $150\mu\text{s}$  後には約  $250\mu\text{m}$  の範囲の試料の温度が上昇していることになる。そこで異常現象を伝導電流による試料の加熱によるとする次のようなモデルによって説明する。

「チャージ・シートが注入され移動を始める。液体が加熱されシートの先端部分が昇温する。従ってキャリヤ移動度も大きくなる。キャリヤが加速されると同時に液体の先端部が加熱され、移動度がさらに大きくなる。」

このプロセスがくりかえされ、いわゆる正のフィード

バックが行われて過渡電流値が異常に大きくなると考えられる。

このメカニズムによるとピーク電流の大きさは

1. ギャップが大きいほど大きくなる(図8).
2. 粘性が大きいほど大きくなる(表1).
3. 試料温度が高いほど移動度が大きくなり、熱パルスが進むよりキャリヤが速くなるので、電流値は相対的に小さくなる(図10). またキャリヤ走行時間は、ギャップ長が大きいほど伝熱のフィードバック効果がきてきて小さくなる(図9).

以上のように実験結果をすべて矛盾なく説明できる。

#### 4. まとめ

薄膜エミッタを用いてシリコーン油中へキャリヤをパルス的に注入したときに観察される異常現象について調べた。得られた知見をまとめると次のようになる。

- (1) 薄膜エミッタは液体試料中への十分なキャリヤ注入源として作用していることが示された。
- (2) キャリヤ注入量が小さいときはS.C.F.の電流波形が、注入量を大きくしていくとS.C.L.の波形とともにS.C.L.理論では説明不可能な波形が観察された。すなわち電流ピーク値についてはS.C.L.の理論値2.2より大きく、電流ピーク値を示す時刻(キャリヤ走行時間)については理論値0.78よりもさらに小さい値が観察された。
- (3) この異常現象は、ギャップ長が大きいほど、また粘性が大きいほど顕著にあらわれ、温度が上昇す

ると抑制されることがわかった。

- (4) 异常現象が生じる原因を流動説と加熱説から考察し、加熱説によると実験結果を矛盾なく説明しうることを示した。

今後の課題としては、加熱説をうらづける定量的な検討が必要である。これについてはシミュレーションとの比較検討を行いたい。

#### 参考文献

- 1) O.H. LeBlanc : J. Chem. Phys., 30 (1959) 1443
- 2) P. Chong and Y. Inuishi : Tech. Rep. Osaka Univ., 10 (1960) 545
- 3) P.E. Secker : Brit. J. Appl. Phys., 16 (1965) 1527
- 4) E. Gray and T.J. Lewis : Brit. J. Appl. Phys., (J. Phys. D) Ser. 2, 2 (1969) 93
- 5) 土田縫夫, 上田 実: 電気学会論文誌A, 99 (1979) 535
- 6) 石井新之助, 土田縫夫, 下川博文, 大橋朝夫, 上田 実: 電気関係学会東海支部連合大会講演論文集'82, p. 218, 電気学会 (1982)
- 7) A. Many and G. Rakavy : Phys. Rev., 126 (1962) 1980
- 8) A. Lampert and P. Mark : Current Injection in Solids, p. 117, Academic Press, London (1970)
- 9) L.M. Schwartz and J.F. Hornig : J. Phys. Chem. Solids, 26 (1965) 1821
- 10) A.C. Papadakis : J. Phys. Chem. Solids, 28 (1967) 641
- 11) 石井新之助, 土田縫夫, 大橋朝夫, 上田 実: 電気学会論文誌A, 106 (1986) 236
- 12) 石井新之助, 土田縫夫, 大橋朝夫: 電気学会論文誌A, 111 (1991) 1103
- 13) H. Tropper : J. Elect. Chem. Soc., 108 (1961) 144
- 14) 武山武郎, 大谷茂盛, 相原利雄: 伝熱工学, p. 59, 丸善 (1983)