

論 文

シリコーン油中の複数キャリアと過渡電流波形

石井 新之助*, 土田 縫夫**, 大橋 朝夫***

長尾 雅行*, 小崎 正光*

(1994年4月20日受理)

Multiple Carriers and Transient Current Waveforms
in Silicone Oil

Shinnosuke ISHII,* Nuio TSUCHIDA,** Asao OHASHI,***

Masayuki NAGAO* and Masamitu KOSAKI*

(Received April 20, 1994)

By using thin film tunnel emitter ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}/\text{Au}$), which enables an electron injection into liquid, we succeeded in measuring the current waveforms to indicate three carrier species in 200 cSt silicone oil. It was found that the first and the second carrier species are concerned with volatile ions because of the decrease in current by degassing. It was postulated that the first carrier species is ion cluster $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, the second, polaron associated with O_2^- , H_2O^- ions and silicone molecules, and the third, silicone molecule (or impurity) ions.

1. まえがき

一般に液体誘電体の電気伝導現象は、液体自体が種々の不純物を取り込みやすいのに加え、製造過程で混入する触媒残さ等の影響も考えられるので複雑である。液体誘電体に電圧を印加したときに観察される電流波形についても、電流値が微小なうえに再現性に欠けるのが普通である。従って電流波形のみから電極界面および液体パルク中で起きているキャリアの種々の振舞に関する情報を得るのは極めて難しい。キャリアの生成過程や輸送機構については、電流の電圧、温度依存性、キャリア移動

度またはキャリア密度の温度依存性などの多面的な実験から推論が行われているのが実情である^{1,2)}。

ところで、著者らは液体中へのキャリア注入素子として薄膜トンネルエミッタ ($\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}/\text{Au}$) を用いて実験を行っており、この素子には数々の優れた特徴がある。その特徴をあげると、まず(1)電極表面から電子そのものを注入できること、(2)ホールの注入も可能であること、(3)低電界から高電界にわたって注入キャリアの振舞いを調べられること、(4)キャリア注入量をキャリア駆動電界とは別に、素子のわずかなバイアス電圧の変化により広範囲に制御可能であること、(5)液体分子の電子付着係数が求められる可能性があること、などである。これらの特徴を活用することにより、従来の方法では不可能であった新たな事実が発見できる可能性がある。その一つとして、低粘度のシリコーン油中へパルス的にキャリア注入したときに観察される過渡電流波形を解析した結果、過渡電流値およびキャリア移動度の大きさについて従来の空間電荷効果理論では説明できない異常現象が存在することを明らかにした³⁾。

今回 200 cSt のシリコーン油を用い、上記(4)の特徴を活用することにより、今までに報告されていない 3 種類のキャリアの存在を示す過渡電流波形を明瞭に観察することに成功した。本論文はこの 3 種類のキャリアのキャリア種およびそれらの電気伝導機構について、キャリア移動度の電界依存性、キャリア移動度の温度依存性、電

キーワード：シリコーン油、薄膜トンネルエミッタ、複数キャリア

* 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, Hibarigaoka, Tempakucho, Toyohashi, Aichi, 441 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 Eng., 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 Eng., Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yagusacho, Toyota, 470-03 Japan

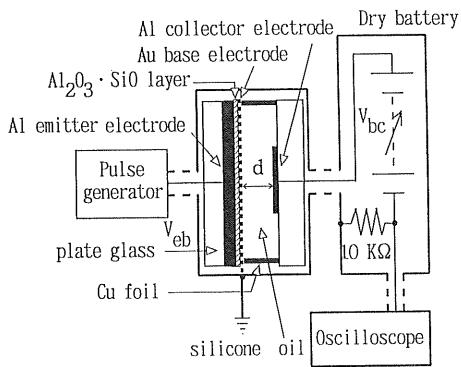


図 1 測定回路

Fig. 1 Measuring set-up.

子注入時に観察される過渡電流波形の脱ガスの影響、などの測定をもとに検討した。そして3種類のキャリア種について、実験結果を説明するための一つの推論を示した。

2. 実験方法

実験に使用したシリコーン油は、ジメチルシロキサン構造のもので東芝製(TSF-451)の200 cStのものを用いた。実験にあたっては、1 μmのフィルタで真空ろ過したもの用い、その他の処理は特に行っていない。

トンネルエミッタを用い、シリコーン油中へパルス的にキャリア注入したときの過渡電流波形を測定する測定回路を図1に示す。トンネルエミッタ部の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_{eb} を印加して液体中へ電子注入を行った。この間コレクタ電極には正極性のキャリア駆動電圧 V_{bc} を印加し、10 kΩの電流検出用抵抗の電圧変化を高感度オシロスコープ(ソニー・テクトロニクス製7904, 7A22 プラグイン)で観測することにより過渡電流波形を得た。なお、トンネルエミッタに印加するパルス電圧はヒューレットパッカード製パルス発生器(タイプ214B)を用いた。雑音电流をできる限り減少させる目的でベース・コレクタ間電圧 V_{bc} としては90 Vの積層乾電池を直列にして用い、すべての回路はシールドケーブルを介してシールドボックスの中に納められている。またトンネルエミッタとコレクタ電極間に銅箔(アースと同電位)をスペーサとしてテフロン製ホルダで圧着固定した。

薄膜トンネルエミッタの構造と作製方法については文献3, 4)で既に報告しているのでここでは省略する。

3. 実験結果

図2は、トンネルエミッタのベース・エミッタ間にパ

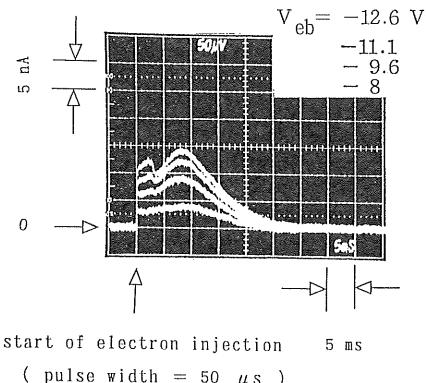


図2 電子注入量を増加したときの過渡電流波形
実験条件: 200 cSt シリコーン油, $V_{bc}=673$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 試料温度 $T=19^\circ\text{C}$.

Fig. 2 Transient current waveforms corresponding to different injected electron charge amounts. $V_{bc}=673$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 200 cSt silicone oil, $T=19^\circ\text{C}$.

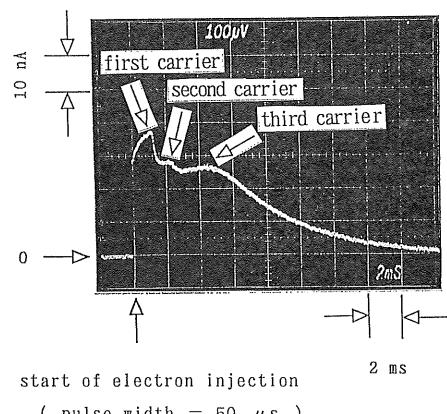


図3 三つのキャリア種を示す過渡電流波形
実験条件: 200 cSt シリコーン油, $V_{bc}=669$ V, $V_{eb}=-16$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 試料温度 $T=47^\circ\text{C}$.

Fig. 3 Transient current waveform indicating three carrier species. $V_{bc}=669$ V, $V_{eb}=-16$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 200 cSt silicone oil, $T=47^\circ\text{C}$.

ルス幅 50 μs の電子注入用電圧 V_{eb} を印加し(図1参照)、200 cStのシリコーン油中へ電子を注入したときに観察される過渡電流波形である。キャリア駆動電圧 V_{bc} は673 V(電界 $13.5 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$)一定で、電子注入用電圧 V_{eb} を変えて電子注入量を増やしたときの過渡電流波形の変化を示している。電子注入用電圧 V_{eb} が小さいときは1種類のキャリアによる過渡電流波形と思われるものでも、電子注入用電圧 V_{eb} をあげ電子注入量を増やしていくと2種類のキャリアの存在が明瞭に観察されるようになる。またさらに電子注入電圧 V_{eb} をあげ注入量

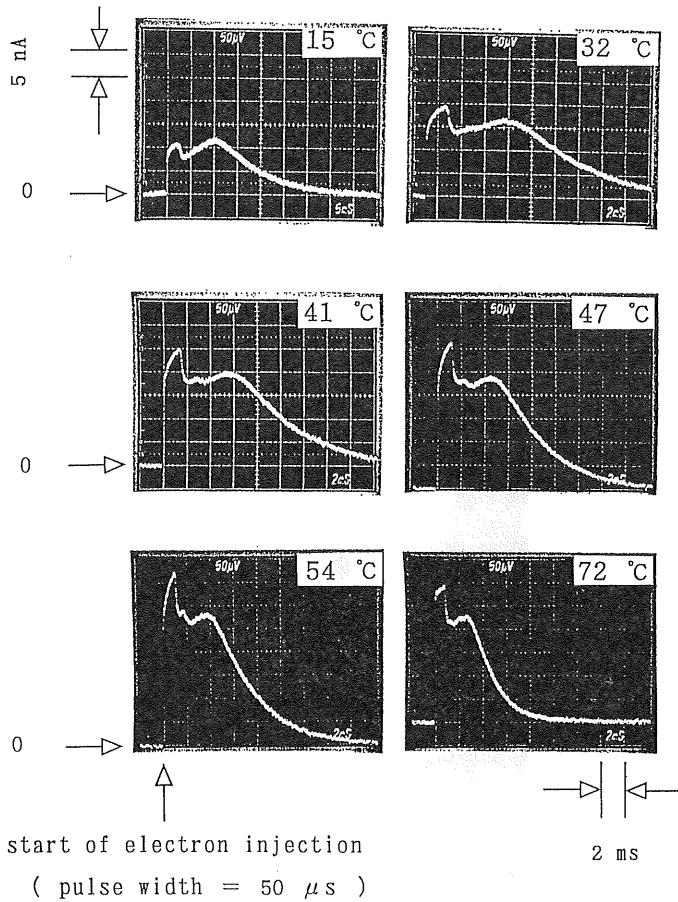


図 4 電流波形の温度依存性

実験条件: 200 cSt シリコーン油, $V_{be}=669$ V, $V_{eb}=-12.6$ V, $d=50$ μm, 注入パルス幅 $t=50$ μs.

Fig. 4 Temperature dependence of current waveforms.

 $V_{be}=669$ V, $V_{eb}=-12.6$ V, $d=50$ μm, 200 cSt silicone oil, pulse width $t=50$ μs.

を増やしていくと図 2 には現れていないが、3種類のキャリアの存在が観察されるようになる。

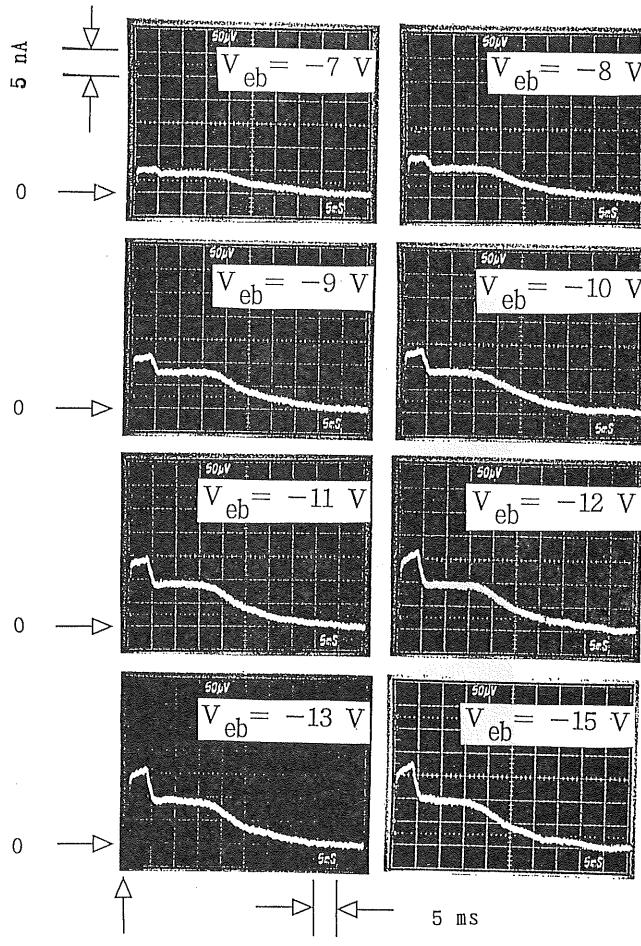
図 3 は3種類のキャリアが明瞭に観察される場合の過渡電流波形である。図 3 中に示されているように、3種類のキャリアの中で最初に過渡電流波形に現れるものを第一、二番目に現れるものを第二、一番遅いキャリアを第三のキャリアとして順次定義することにする。ここで、このとき観察される第二のキャリアによる過渡電流波形は、一般に第一ないし第三のキャリアによるピーク電流が大きいこと、また第一と第二のキャリアのキャリア移動度が互いに近い値を有することから観察されない場合が多い。図 3 に示されているように3種類のキャリアは電子注入用電圧 V_{eb} とキャリア駆動電圧 V_{be} が大きかつて液体試料温度がある程度高い条件で初めて観察されるようになる。ここで電子注入時に観察される過渡電流波形が液体の温度、電子注入用電圧 V_{eb} 、キャリア駆動

電圧 V_{be} によりどのように変化するかを図 4、図 5、図 6 にまとめて示した。ここで、キャリア移動度は、図 3 中の矢印で示されているように、第一および第三キャリアについては電流値がピーク値を示すまでの時間、第二キャリアについては急激に減衰する屈曲点までの時間をキャリア走行時間として、次式から求めた。

$$\mu_n = d^2 / (t_n \cdot V_{be}) \quad (1)$$

ここで、 d : 電極間距離, t_n : キャリア走行時間, V_{be} : ベース・コレクタ間印加電圧である。なお、ここで電子注入用電圧 V_{eb} およびキャリア駆動電圧 V_{be} が小さい時は第三キャリアによる電流のピークが必ずしも明瞭に観察されない。その場合は電流値がフラットな部分から減衰し始める屈曲点をキャリア走行時間とした。

図 4 では三つのキャリアが明瞭に観察されるのは約 40~55°C 付近であることがわかる。また温度上昇によ

図 5 電流波形の電子注入用電圧 V_{eb} 依存性

実験条件 : 200 cSt シリコーン油, $V_{bc}=468$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 試料温度 $T=20^\circ\text{C}$, 注入パルス幅 $t=80 \mu\text{s}$.

Fig. 5 Emitter-base voltage (V_{eb}) dependence of current waveforms.
 $V_{bc}=468$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 200 cSt silicone oil, $T=20^\circ\text{C}$, $t=80 \mu\text{s}$.

る第一, 第二キャリアの電流値の増加が顕著であることも示されている。図 6 からは第一, 第三キャリアのキャリア走行時間がキャリア駆動電圧 V_{bc} の上昇とともに短くなる様子が示されている。特に第三キャリアについてキャリア駆動電圧 V_{bc} の上昇とともに平坦な電流波形から電流にピークを生じるように変化していることがわかる。なお図 5, 図 6 の試料温度は 20°C である。また第一キャリアによる過渡電流波形についてキャリア注入量に対する変化を観察すると、図 5 に見られるように空間電荷効果によると思われる右上がりの電流の増加が(すなわち $V_{eb}=-9$ V あたりから)明瞭に観察されるようになる。キャリア注入後の電流値が増える別の原因としては電子の衝突電離によるキャリアの増加が考えら

れるが、衝突電離を起こすほどの電界強度ではないので空間電荷効果によるキャリアの加速が原因で電流の増加があると考えるのが妥当と考える。さらに第三キャリアによる過渡電流波形については、図 6 に見られるようにキャリア駆動電圧 V_{bc} が大きくなるに従ってピークが発生しキャリア注入量よりはキャリア駆動電圧 V_{bc} による影響が顕著であることがわかった。また図 3 に示されるように第一, 第二, 第三キャリアの順に過渡ピーク値からの電流の減衰の仕方がより緩慢になることがわかった。

図 7 は、10⁻¹ torr の真空中で試料の脱ガスを 6.5 時間行った後の過渡電流波形である。図 3 の過渡電流波形と比較した場合、第一, 第二キャリアを示すピーク電流値

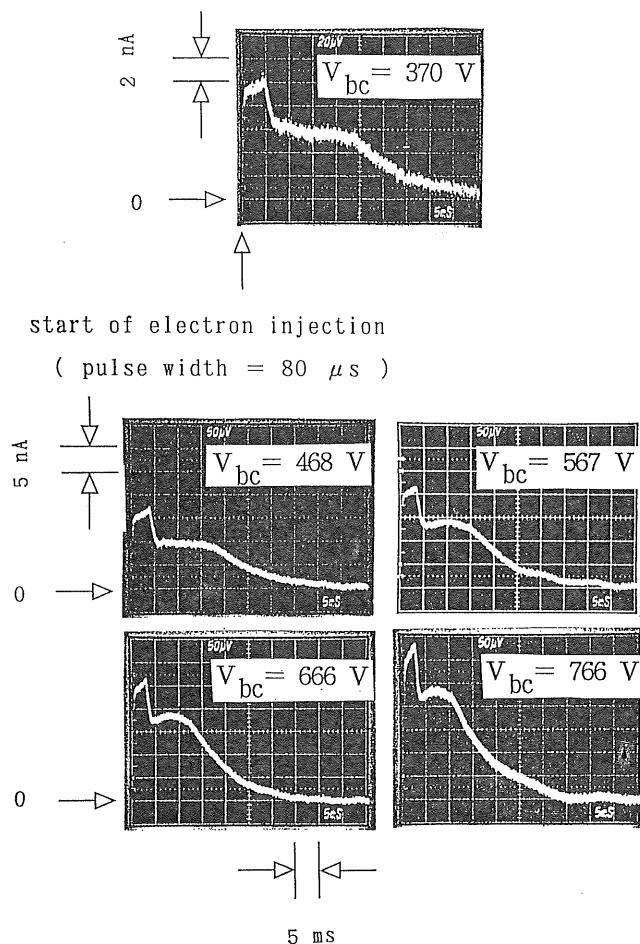


図 6 電流波形のキャリア駆動用電圧 V_{bc} 依存性
実験条件: 200 cSt シリコーン油. $V_{eb}=-12$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 試料温度 $T=20^\circ\text{C}$, 注入パルス幅 $t=80 \mu\text{s}$.

Fig. 6 Base-collector voltage (V_{bc}) dependence of current waveforms.
 $V_{eb}=-12$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 200 cSt silicone oil, $T=20^\circ\text{C}$, $t=80 \mu\text{s}$.

の減衰が顕著に現れていることが示されている。なお、図3, 図7ともにギャップ長 ($d=50 \mu\text{m}$), 印加電圧 ($V_{bc}=666$ V), 電子注入用電圧 ($V_{eb}=-16$ V) は同じであるが、試料温度が図3は47°C, 図7は19°Cである。液体温度の違いにより、図7にみられる二つ目のピーク(ピーク発生時間から求めたキャリア移動度は $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)が図3の第三キャリアに相当するピーク(キャリア移動度 $7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)であり、図7の一つ目のピーク(キャリア移動度 $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)は図3の第一キャリアによるピーク(キャリア移動度 $3.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)に相当していると考えられる。図3のキャリア移動度は試料温度が図7のものよりも高いので図7のキャリア移動度より約2倍の大きさとなって現れていることがわかる。第二キャリアによる電流

ピーク値は減衰が激しく図7には明瞭に現れていない。

図8は、図3で観察される第一および第三のキャリアについて、キャリア移動度の電界依存性を調べたものである。第二のキャリアについては、前述のように第一および第三のキャリアの電流波形にマスクされて見えないことが多いので、ここでは示していないが、観測された場合のキャリア移動度としては第一キャリアの移動度(μ_1)より低めの値(約 $7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)を示す場合がほとんどであった。図より、第一キャリアのキャリア移動度(μ_1)は電界依存性を示さず、第三キャリアのキャリア移動度(μ_3)は、わずかに正の電界依存性を示すことがわかる。

図9は第一、第二、第三キャリアについてキャリア移動度の温度依存性を示したものである。いずれのキャリ

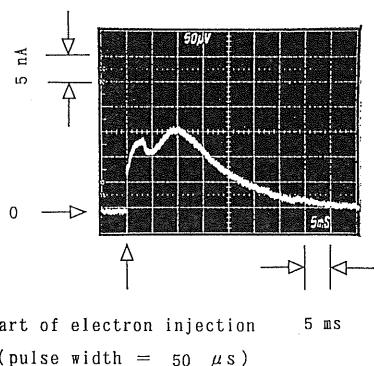


図 7 脱ガス時の過渡電流波形

実験条件: 200 cSt シリコーン油, $V_{bc}=669$ V, $V_{eb}=-16$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 試料温度 $T=19^\circ\text{C}$, 注入パルス幅 $t=50 \mu\text{s}$.

Fig. 7 Transient current waveform of degassed silicone oil.

$V_{bc}=669$ V, $d=50 \mu\text{m}$, 200 cSt silicone oil, $V_{eb}=-16$ V, $T=19^\circ\text{C}$, $t=50 \mu\text{s}$.

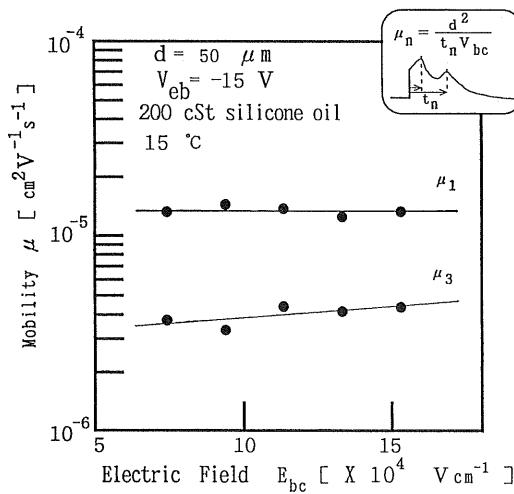


図 8 移動度の電界依存性

Fig. 8 Electric field dependence of mobility.

アについてもアレニウス型の温度依存性を示すことがわかる。

図 10 は図 9 の実験結果をアレニウスプロットし、キャリア移動度の活性化エネルギーを求めたものである。第一キャリアの移動度の活性化エネルギーは、 $W_{\mu_1}=0.19$ eV となり、第二および第三キャリアのそれは、 $W_{\mu_2}=W_{\mu_3}=0.24$ eV であった。図 11 は速い方のキャリア（第一キャリアに相当）について、シリコーン油を脱ガスしたときのキャリア移動度の電界依存性を示したものである。脱ガスにより移動度は明瞭な負の電界依存性を示すようになるが、移動度の大きさについては、脱

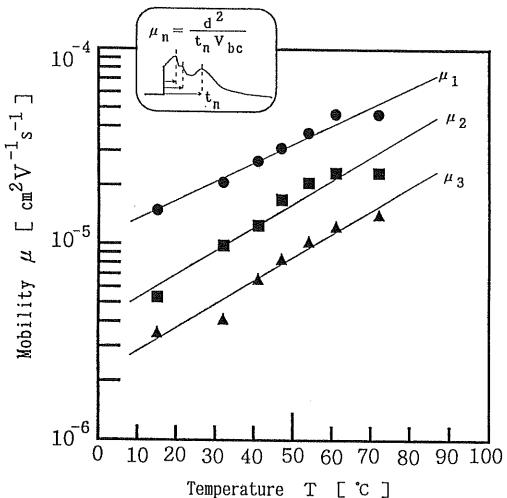


図 9 移動度の温度依存性

Fig. 9 Temperature dependence of mobility.

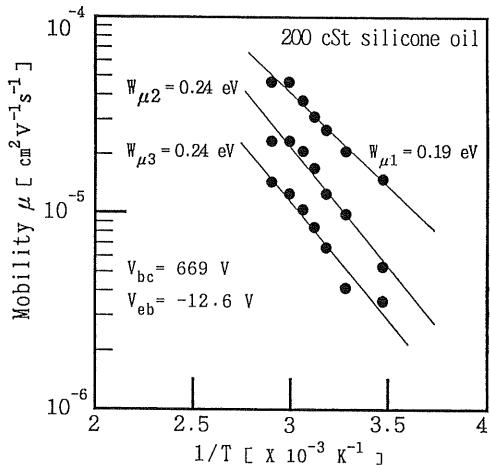


図 10 移動度のアレニウスプロット

Fig. 10 Arrhenius plot of mobility.

ガス前後でそれほど大きな違いはみられない。また、図 12 の図中に示す第一キャリアの初期電流値 i_{1f} 、ピーク電流値 i_{1p} については、脱ガスにより初期電流値 i_{1f} およびピーク電流値 i_{1p} ともに明らかに減衰することがわかった。しかも電界が高くなるほど脱ガス前後の電流値の差が大きいことが示されている。一方、第三キャリアについては、図 13 に示すように脱ガスによる電流値 i_{3f} 、ピーク電流値 i_{3p} とともに電流値の減衰はみられなかった。

4. 考察

以上の実験結果に基づき第一、第二および第三キャリ

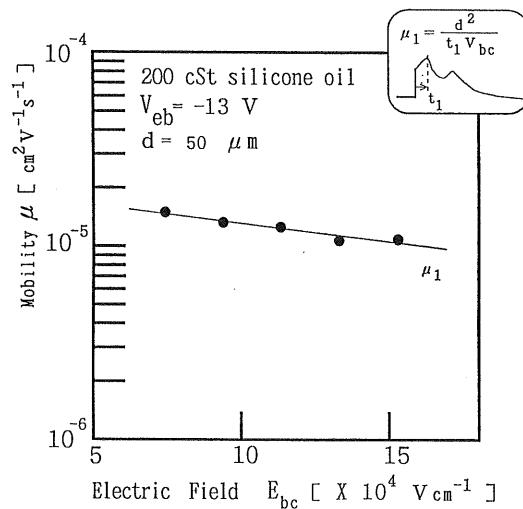


図 11 脱ガス時における移動度の電界依存性

Fig. 11 Electric field dependence of mobility in degassed silicone oil.

アのキャリア種とキャリアの輸送機構等について考察する。

4.1 キャリア種の推定

図 7 に示されるように試料の脱ガスにより第一、第二のキャリアによる過渡電流値が減衰して小さくなることから、第一、第二のキャリアは、試料中に溶解している電子親和力の大きい H_2O , O_2 等に関係したキャリアであることが推察される。特に H_2O はシリコーン油中で電気伝導に与える影響が大きいことが報告されている^{5, 6)}。 N_2 もシリコーン油中の溶解ガスとして O_2 以上に大きな存在であるが、脱ガスしたシリコーン油に N_2 を含ませた試料の実験では、電気伝導に与える影響について無視できることがわかっている⁷⁾。本実験でも N_2 の影響はないものと考えている。電子注入用電圧 V_{eb} の増加により、電子注入量とともにエネルギー状態の高い電子（数 eV 程度のホットエレクトロン）が注入され、これが液中の H_2O , O_2 にトラップされて負イオン H_2O^- , O_2^- 等が形成され過渡電流波形上に観察される可能性が考えられる。これらの負イオンは、液体分子より十分小さいので、シリコーン油分子を押し退けながら、分子間の空隙を通って電界と逆方向に移動することになる。ところで、キャリア移動度と液体粘性の活性化エネルギーの比 m は、キャリアの大きさの目安を与えるとされている⁸⁾。この m はまたイオンが移動するのに必要な体積と液体分子が移動するのに必要な体積との比を表すとされている。いま 200 cSt シリコーン油の粘性の活性化エネルギーを 0.15 eV として、図 10 の第一、第二、第三キャリアの移動度の活性化エネルギーを用いて

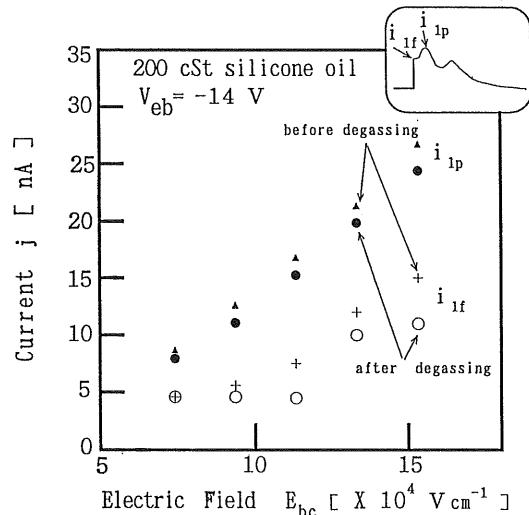


図 12 第一キャリアにおける脱ガス時の初期およびピーク電流値の電界依存性

Fig. 12 Field dependence of current by the first carrier species of degassed silicone oil.

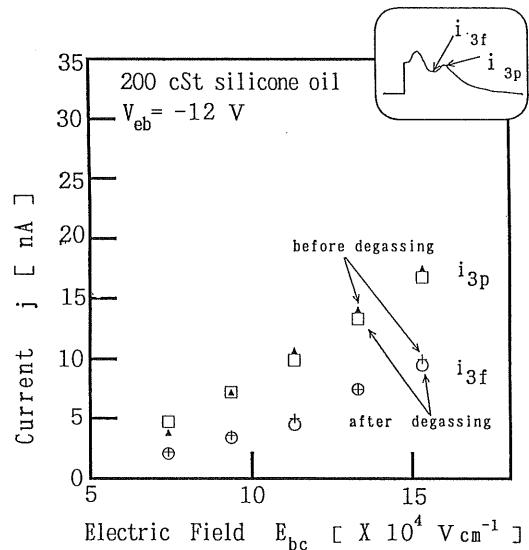


図 13 第三キャリアにおける脱ガス時の初期およびピーク電流値の電界依存性

Fig. 13 Electric field dependence of current by the third carrier species of degassed silicone oil.

m を求めると、第一のキャリアについては 1.2、第二、第三のキャリアについては 1.6 となる。負イオン H_2O^- , O_2^- 等が上で述べたような分子間隙をぬって移動するとすると、 m は 1 以下になる可能性が大きい。従ってこの場合第一キャリアのキャリア種としては、 m の値を大きくするような例えれば負イオン O_2^- を中心にしてまわりに

水分子を引き連れたクラスタイオン($O_2^- \cdot (H_2O)_n$)の存在が考えられる。クラスタイオンについては、Balakin らがテトラメチルシラン中に酸素、水分を溶解させパルスレーザによる誘起電流を測定しその存在を推定している。彼らの実験によるとテトラメチルシラン中の水分モル濃度が $6 \times 10^{-4} M$ 以下であれば電子の寿命に影響を与えないと報告している¹⁰。そしてそのときのキャリア移動度の変化はクラスタイオン ($O_2^- \cdot (H_2O)_n$) の形成によるものとした。Balakin らの考えは上で述べたクラスタイオンの存在を支持するものと思われる。また、図 3 で観察された第一キャリアについては、試料の脱ガスにより図 11 のように負の電界依存性が現れるが、移動度の大きさそのものはそれほど大きな変化を示さないことから、脱ガスによりそのとき支配的であったキャリアの種類が変わり(例えばクラスタイオン $O_2^- \cdot (H_2O)_n$ の n が減少)、みかけ上移動度が変わったように見えるのかかもしれない。現在のところその原因は良くわかっていない。

第二キャリアについては第一キャリアよりキャリア移動度の活性化エネルギーが大きく、過渡電流波形の減衰の仕方(図 3 参照)もゆっくりしており、しかも脱ガスにより過渡電流値が減衰することから、キャリア種としては負イオン H_2O^- 、 O_2^- の回りに液体分子が分極配向したいわゆるビッグポーラロンの可能性が考えられる。この場合直鎖状のシリコーン油分子は剛体として存在するのではなくある長さのセグメントで折れ曲がり複雑に絡み合った構造のものが考えられる。そのセグメントの長さとして Wilcock は Si の個数が約 7 前後を推定している¹⁰。その主な理由として Si-O 結合と Si-C 結合の距離がそれぞれ 1.64 Å、1.90 Å と比較的長く、各結合が自由回転性と屈曲性を持つことをあげている。第二キャリアのキャリア移動度の活性化エネルギーが大きいのは、上で述べたポーラロンが周囲の液体分子を押しのけて進むのに必要なエネルギーが大きいためと考えられる。

第三キャリアについては、液体試料の脱ガスによる過渡電流値の減衰がみられないことから、試料中に溶解しているガス、水分には関係しないキャリアと考えられる。キャリア種の同定は難しいが、キャリア移動度と液体粘性の活性化エネルギーの比 m が 1.6 と大きいことから液体分子程度以上の大きなキャリア種が推定される。このことは過渡電流波形のピーク電流値の減衰の仕方が第一キャリアと比較して非常に緩慢でキャリアの空間的分布が考えられることからもいえよう。このようなキャリア種としては電子注入電極面近傍の液体分子そのものが負イオン化され、複雑に絡み合った液体分子が移

動する可能性が考えられる。電子の回りに液体分子が分極配向したいわゆるスマールポーラロンも考えられるがこの場合移動度が第二キャリアによる移動度より大きくなることが考えられ、また脱ガスの効果を説明できないのでスマールポーラロンの可能性は少ない。また他の可能性としてシリコーン油合成の際の、シラノール等の触媒残さがイオンになる可能性も否定できない。

4.2 シリコーン油の粘性とキャリア種

本論文で示した 3 種類のキャリアの過渡電流波形は、200 cSt のシリコーン油で観察されたものであるが、上述のキャリア種の推論によれば、他の粘性のシリコーン油でも複数キャリアの観察される可能性が考えられる。図 14、図 15 にそれぞれ 50 cSt、100 cSt シリコーン油において観察された 2 種類のキャリアの脱ガス前後の過渡電流波形を示す。これらの図では、キャリア注入量が同一ではないので電流の大きさについての比較はできない。図 14(a)、図 15(a) のように 2 種類のキャリアが観察される場合、速い方のキャリアが図 3 で観察される第一キャリアに相当するのかまたは第二キャリアに相当するのか判定するのは困難であるが、キャリア移動度の大きさは $1.4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 程度で 200 cSt の場合と大きな差異はない。このことから上で推論した第一キャリアのクラスタイオン $O_2^- \cdot (H_2O)_n$ の可能性が考えられる。図 14(a)、図 15(a) に見られる二つ目のピークから求めたキャリア移動度はそれぞれ $5.3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $3.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となり液体の粘度が大きくなるに従って小さくなっている。しかも脱ガスによる影響はほとんど見られない。従ってこの場合図 14(a)、図 15(a) の二つ目のピークは図 3 の第三キャリアに相当するものと考えられ、キャリア種としてはシリコーン油分子そのもののイオン化等の可能性が考えられる。クラスタイオンの場合は液体分子の空隙を通じて移動するので液体粘性の影響はそれほど大きくなれないと考えられるのに對してポーラロンおよび液体分子そのものがイオン化した場合はキャリア移動度に液体粘性の影響が現れ上述の実験結果を説明できると考えられる。

4.3 シリコーン油混合の影響

異なる粘性のシリコーン油を混ぜ合わせ 200 cSt に調合した場合の、それぞれの粘性におけるイオン移動度の可能性について検討する。所望の粘性のものを得るために異なる粘性のシリコーン油を混合することはよく行われる。その場合、その混ぜ合わせた粘性固有のキャリア移動度が観察される可能性が考えられる。しかしながら脱ガスの実験から明らかのように本実験で観察された 3 種類のキャリアの中で第一、第二の 2 種類のキャリアは脱ガスの操作により取り除かれる物質(酸素や水

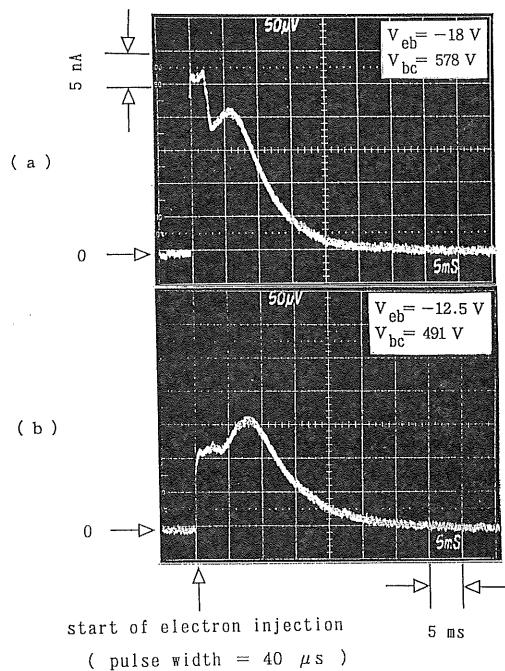


図 14 50 cSt シリコーン油の過渡電流波形
実験条件: 50 cSt シリコーン油. 注入パルス幅 $t=40 \mu\text{s}$,
 $d=50 \mu\text{m}$.
(a) 脱ガス前
 $V_{bc}=578 \text{ V}$, $V_{eb}=-18 \text{ V}$
(b) 脱ガス後
 $V_{bc}=491 \text{ V}$, $V_{eb}=-12.5 \text{ V}$
Fig. 14 Transient current waveform in 50 cSt silicone oil.
(a) before degassing.
(b) after degassing.

分)に密接に関係していることがわかった。従って異なる粘性の液体試料を混合した影響が現れるとすれば第三キャリアに関してであろう。異なる粘性の液体の調合の仕方により幾とおりの組み合わせが考えられるが、50 cSt と 100 cSt の粘性のシリコーン油を 50% ずつ混ぜ合わせた試料について実験したところ、明瞭に観察されたピークの個数は 1 個のみであった。このピーク発生時間から求めたキャリア移動度は図 14(a), 図 15(a) の 50 cSt と 100 cSt で示された第三キャリアのほぼ中間 ($4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) の値を示した。シリコーン油分子が剛体として存在し、それがイオン化しているのであれば 50 cSt, 100 cSt の粘性固有の 2 種類のキャリア移動度が観察されるはずである。この実験事実から第三キャリアのキャリア種としては 4.1 節で推論したように 50 cSt, 100 cSt のシリコーン油分子がある長さのセグメントで折れ曲がり複雑に絡み合った構造の分子そのものがイオンとなった可能性が大きい。

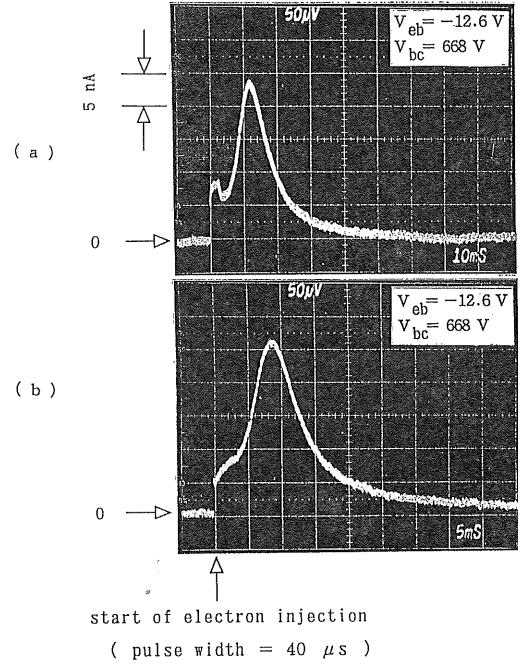


図 15 100 cSt シリコーン油の過渡電流波形
実験条件: 100 cSt シリコーン油. 注入パルス幅 $t=40 \mu\text{s}$,
 $d=50 \mu\text{m}$.
(a) 脱ガス前
 $V_{bc}=668 \text{ V}$, $V_{eb}=-12.6 \text{ V}$, 10 ms/div
(b) 脱ガス後
 $V_{bc}=668 \text{ V}$, $V_{eb}=-12.6 \text{ V}$, 5 ms/div
Fig. 15 Transient current waveform in 100 cSt silicone oil.
(a) before degassing.
(b) after degassing.

4.4 キャリアの輸送機構

薄膜トンネルエミッタ素子からシリコーン油中へ注入されるキャリアは、電子そのものであるので、まず電子伝導の可能性について検討する。電子のキャリア移動度は分子構造と密接な関係があるとされている¹¹⁾。シリコーン油はある単位の長さで折れ曲がった直鎖構造をしていると考えられるので、同じ直鎖構造のたとえば n -ドデカンの電子移動度¹²⁾の値 $0.03 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ から類推すると、 $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 前後の値が考えられる。本実験で得られた第一、第二および第三キャリアの移動度は $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり電子移動度と比べて約 3 ~ 4 衡小さいことから電子移動度ではないと考えられる。また電子性伝導の中でイオン移動度の値に近い小さいキャリア移動度を示すものにホッピング伝導によるキャリア移動度が考えられる。例えは n -ヘキサンについて Le Blanc は測定した移動度 ($11.0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 室温) がアレニウス型の温度依存性を示し、しかも

バルデン則が成立しないことからホッピングモデルを提案した¹³⁾。本実験の場合、ホッピング伝導の可能性については図8に示されるように第一キャリアのキャリア移動度が電界依存性を示さないことから否定的である。従って本実験で観測した過渡電流の伝導機構としては電子伝導以外のイオンが関係した伝導機構と考えられる。伝導に与るキャリア種が同定できれば電気伝導機構についてある程度の確定ができると考えられるが、そのためにはさらに多面的なデータの蓄積と検討が必要である。本実験で観察された第一、第二、第三キャリアのキャリア種として4.1節で述べたようにそれぞれクラスタイオン($O_2^- \cdot (H_2O)_n$)、負イオン H_2O^- 、 O_2^- の回りに液体分子が分極配向したポーラロンおよび液体分子のイオン化等を考えた。脱ガスの影響については第一、第二キャリアに現れ、電界依存性では高電界領域で第二、第三キャリアにその影響が現れる可能性が考えられる。図8の第三キャリアの移動度にわざかであるが電界依存性が見られるのは、次のような解釈も可能である。電界が高くなると液体分子の作る最小ポテンシャルに存在する電子は液体分子が作るポテンシャルの障壁を飛び越えて隣接する分子の作る最小ポテンシャルに移動するようになりイオンの移動より速くなり電界依存性が現れてくるものと考えられる。この現象は本実験よりもさらに高電界の領域で顕著に現れる可能性があるのでさらに検討したい。

5. まとめ

薄膜トンネルエミッタを用いた200 cStシリコーン油中へのキャリア注入による過渡電流波形から、少なくとも3種類のキャリアの存在が明らかになった。この3種類のキャリアについて以下のことがわかった。

第一のキャリアについて

(1) キャリア移動度は正の温度依存性を示し、キャリア移動度の活性化エネルギーは0.19 eVであった。脱ガス前はキャリア注入量によらず $5 \sim 15 \times 10^4 \text{ Vcm}^{-1}$ の電界に対してほぼ一定のキャリア移動度 $1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ を示した。脱ガスにより移動度は電界の上昇とともに

$1.7 \sim 1.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と変化し、負の電界依存性を示した。また脱ガスにより電流値は減少した。

第二のキャリアについて

(2) キャリア移動度は正の温度依存性を示し、キャリア移動度の活性化エネルギーは0.24 eVであった。第一キャリアと同様に、脱ガスにより電流値は減少した。

第三のキャリアについて

(3) キャリア移動度は正の温度依存性を示し、キャリア移動度の活性化エネルギーは0.24 eVであった。キャリア移動度はわずかに正の電界依存性を示した。また脱ガスによる電流値の減少はみられなかった。

これら3種類のキャリアのキャリア種について明確な同定はできないものの、第一のキャリアはクラスタイオン($O_2^- \cdot (H_2O)_n$)、第二のキャリアは負イオン H_2O^- 、 O_2^- の回りに液体分子が分極配向したポーラロン、また第三のキャリアについてはシリコーン油分子そのものの負イオン化等を推論した。

参考文献

- 1) 宮本晃男、土江基夫：電学論A, 98 (1978) 17
- 2) I. Adamczewski : *Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids*, Taylor and Francis, London (1969)
- 3) 石井新之助、土田縫夫、大橋朝夫、水野幸男、長尾雅行、小崎正光：静電気学会誌, 17 (1993) 117
- 4) N. Tuchida and S. Ishii : IEEE Trans. Electr. Insul., 25 (1990) 481
- 5) 飯田克彦、飯島伸一、曾禰元隆、光井英雄：電気学会全国大会講演論文集, No. 349 (1992)
- 6) 下川博文、大橋朝夫、上田 実：電気関係学会東海支部連大会講演論文集, No. 117 (1979)
- 7) 土田縫夫、上田 実：電学論A, 99 (1979) 535
- 8) 鎌ヶ江祐三、宮本晃男：電学論A, 95 (1975) 372
- 9) A.A. Balakin, B.J. Kunnasarov and B.S. Yakovlev : *Conf. Record 11th Int. Conf. Conduction and Breakdown in Dielectric Liquids* (July 1993)
- 10) D.F. Wilcock : J. Am. Chem. Soc., 68 (1946) 691
- 11) W.F. Schmidt : IEEE Trans. Electr. Insul., 5 (1984) 389
- 12) W.F. Schmidt, G. Bakale and U. Sowada : J. Chem. Phys., 61 (1974) 5275
- 13) O.H. Le Blanc : J. Chem. Phys., 30 (1959) 1443