10 MHz 以上の高周波における液体の 誘電特性の測定

正員 柿元 章 (静岡大)

正員 小川 一三 (静岡大)

非会員 松下 達郎 (静岡大)

1. ま え が き

液体試料の比誘電率および誘電正接の測定は、これを誘電体あるいは絶縁材料として用いる場合のみでなく、その物性、純度、経年変化などを調べる場合にも必要である。筆者らは固体材料の高周波誘電特性の精密測定を行なうために容量変化法^{(1)~(3)}、液浸法⁽⁴⁾⁽⁵⁾および間げき変化法⁽⁶⁾⁽⁷⁾を組合せた液浸間げき変化法^{(8)~(11)}を研究してきたが、この測定法は比誘電率の基準としてベンゼン、シリコン油などの液体を用いる関係上、これら標準液の 200 MHz に至る広い周波数帯域における比誘電率の精密測定が必要になり、その測定法を開発した⁽¹²⁾。この方法は、試片そう入前後の電極間容量が等しくなるように電極間隔を変化させて測定を行なう、いわゆる間げき変化法を液体の測定に応用したもので、電極がセルに固定された従来の容量置換法⁽¹³⁾と異なり、リード線、電極および標準コンデンサの残留インピーダンスの影響が少ないため、高周波における誘電正接も正確に測定できると考えられていた。

当時の測定対象は比誘電率 2 付近の低損失試料の比誘電率に限られており、周波数の上限も 50 MHz であったが、その後の研究により、ベンゼンなどの試料については 450 MHz まで周波数範囲が拡大され、比

誘電率が 10 程度までの高誘電率高損失試料の測定も行なわれ、更に誘電正接についても検波器として用いた Q メータの全周波数帯域 (50 kHz~70 MHz) にわたって基礎的実験が行なわれた。この結果、間げき変化法は誘電正接測定についても従来の容量置換法に比較して 10 MHz 以上の高周波領域における測定確度が大幅に改善される見通しを得たので、さきに報告された比誘電率測定原理の要約を含め、この結果について報告する。

2. 容量置換法の問題点

容量置換法は、高低圧電極ともに固定されたセルを用い、試料注入前後の電極間容量およびコンダクタンスを電極と並列に接続された標準コンデンサおよび標準コンダクタンスによって置換することにより、セルに注入された試料の等価並列容量およびコンダクタンスを測定し、比誘電率および誘電正接を求める方法である。この測定は、通常可聴周波数帯域においては変成器ブリッジなどに三端子セルを接続した、いわゆる三端子法により、高周波においては Q メータなど二端子セルを接続した Q メータ法によって行なわれる。低周波における三端子法では、ガード電極によって漂遊容量が除かれると共に高低圧電極間には絶縁物が介在しないため、試料をセルに満たした場合、電極間容量は正確に空の場合の比誘電率倍になる。更に、空の場合の電極間コンダクタンスは零としてみなし得るため、試料注入時の電極間コンダクタンスはすべて試料によるものと考え得る。従って、試料注入前後の電極間容量および試料注入後の電極間等価コンダクタンスを測定すれば、これらの値から比誘電率および誘

Measurement of Dielectric Properties of Liquids Above 10 MHz. By Akira Kakimoto, Member, Ichizo Ogawa, Member & Tatsuro Matsushita, Non-member (Faculty of Engineering, Shizuoka University).

柿元 章：正員，静岡大学工学部

小川一三：正員，静岡大学工学部

松下達郎：非会員，静岡大学工学部（現、ワセダ・フジプロセス株式会社）

第1図 Q メータによる液体の比誘電率および誘電正接の測定

Fig. 1. Measurements of dielectric constant and dissipation factor of liquid specimen by a Q meter.

電正接が直ちに求められる。

この方法による液体の測定は、電極間全部が試料によって満たされるため、固体試片のように電極との間に空けきが生じる恐れがなく、縁端効果を考慮する必要もないため、一般に固体試片に比較すると確度が高い。しかしながら、周波数の上昇と共に測定回路の残留インピーダンスが大きくなり、これに基づく誤差はおおよそ周波数の2乗に比例して増大する⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。このため100 kHz以上の周波数においては、三端子法はあまり用いられず、代わりに二端子電極による Q メータなどを用いた共振法による測定が行なわれている。

Q メータによる置換測定は次のようにして行なわれる。すなわち、第1図(a)に示すように Q メータの共振コイル L とその付属標準コンデンサ C_r で共振をとり、このときの容量 C_{r0} を測定した後、(b)図のように空のセルを接続して共振をとり直し、このときの回路の Q 値、 Q_1 を測定する。次に、(c)図のように試料液をセルに注入して再び共振をとり直し、このときの容量増加量 C_f および Q 値、 Q_2 を測定する。比誘電率 K_f および誘電正接 D_f は、

$$K_f = \frac{C_f}{C_0} + 1 \dots \dots \dots (1)$$

$$D_f = \frac{C_{r0}}{K_f C_0} \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right) \dots \dots \dots (2)$$

ただし、 C_0 : セルの幾何学的静電容量

によって求められる。

この測定においても、測定周波数が高くなり、 Q メ

ータの付属標準コンデンサとセルを結ぶ導体のインピーダンスが無視できない値になると、容量置換の際誤差が生じると共に、セルと標準コンデンサを流れる電流の割合が変化するため回路自体の Q が変化し⁽¹⁴⁾、 C_f 、 Q_2 の測定に誤差を生じ正確な測定が行えなくなる。

第2図は、次章に述べる間げき変化法に用いるために製作された第3図の電極間隔可変の液体誘電特性測定用電極を YHP-4342A Q メータに接続し、上述の容量置換法により無水ベンゼンの比誘電率および誘電正接を測定した結果である。第2図から明らかなように、接続用リード線ができる限り短くなるようにセルを Q メータの測定端子に近く配置したにもかかわらず(高压側は直径2mm、長さ60mmの銅線、アース側は厚さ0.12mm、長さ10mm、幅60mmの銅板を用いて接続)、比誘電率、誘電正接の測定値は共に10MHz付近から急激に増大している。純粋なベンゼンは、9.2GHzまで無損失で比誘電率も変化しないことが知られている⁽¹⁶⁾。従って、この変化は系統誤差であり、残留インピーダンスの影響と考えられる。測

第2図 Q メータ法による無水ベンゼンの測定結果

Fig. 2. Results of dry benzene measurement by the Q meter method.

第 3 図 間げき変化法用セルの構造

Fig. 3. Cell made for the varying gap method.

定結果から明らかなように、誤差はおおよそ周波数の 2 乗に比例して増大し、電極間隔を狭め、幾何学的静電容量 C_0 を大きくするほど顕著になる。

残留インピーダンスを測定すれば、誤差の補正は可能であるが⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、正確に測定することが困難なうえに、その影響が周波数によって変化するため高精度の測定は期待できない。この影響を避けるために固体試片については試片そう入前後の容量が等しくなるようにマイクロメータ電極によって電極間隔を調整する、いわゆる間げき変化法が用いられてきた⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。次に述べる方法は、これを液体試料測定に用いることを試みたものである。

3. 間げき変化法

〈3・1〉測定法 第 3 図に示すように、セル中に置かれた平行円板対向二端子電極のアース側電極をマイクロメータヘッドによって移動させ、電極間容量を変化し得るようにした電極部を用いる。この電極部はセルが導体で作られ、アース電極と接続されているため、その内壁もアース電極の一部を形成している。

高低圧電極直径は 20mm でセルの外側に取付けられたマイクロメータヘッドによって、その間隔を 0～5mm の範囲で調整できる。マイクロメータヘッドは三豊製 VPF 2 で最小目盛 1μm である。高圧側電極は、アルミナの絶縁板上に取付けられ、アース側電極は幅 30mm、長さ約 10mm の 2 枚の銅はくによって黄銅製セルの内壁に接続されている。これは、しゅう動部の接触抵抗変化による電極自体の損失変化を防ぐため、高周波における誘電正接測定を目的とする電極の製作に際し特に注意すべき点である。

測定の手順は、前述の容量変化法と同様に、コイル L の共振容量 C_{r0} を測定した後、特定の電極間隔に

設定された空のセルを接続し、 Q メータの付属コンデンサによって共振をとり直し、 Q 値、 Q_1 を測定する。次に試料液をセルに注入し、マイクロメータヘッドによってアース側電極を後退させ、電極間隔を広げることによって再び共振状態にし、このときの Q 値、 Q_2 を測定する。アース側電極の後退量 Δt_f は試料液の比誘電率によって定まる。従って、あらかじめ数種の既知の比誘電率の液体を用い、低周波において比誘電率と電極後退量の関係を求めておけば、 Δt_f から比誘電率が直ちに求められる。また、誘電正接は

$$D_f = \frac{C_{r0}}{C_0} \left(\frac{1}{Q_2} - \frac{1}{Q_1} \right) \dots\dots\dots (3)$$

ただし、 C_0 ：最初に設定した電極間隔におけるセルの幾何学的静電容量

によって求められる。

この方法は容量変化法と異なり、試料注入前後のセル端子間容量を等しくして測定するため、残留インピーダンスの影響が少なく、高周波まで正確な測定が行なえる。

〈3・2〉幾何学的静電容量 C_0 の測定およびアース側電極後退量 Δt_f の校正 測定に先立って、セルの幾何学的静電容量 C_0 および比誘電率とアース側電極後退量 Δt_f の関係を求める必要があり、これらの測定を次の手順によって行なう。まず、セル、標準コンデンサおよびこれらを接続するリード線の残留インピーダンスが無視できる低周波（例えば 1kHz）において試料の比誘電率に近く、その値が正確に知られている標準液を用い、標準液注入前後の端子間容量を測定することによって端子間容量から漂遊容量を分離し、特定の電極間隔（例えば 200μm, 500μm）に設定されたセルの C_0 を測定する⁽¹³⁾。次に二、三の比誘電率が既知の液をセルに満たした後、アース側電極を後退させて

第 1 表 幾何学的静電容量 C_0 の測定Table 1. Measurement of direct interelectrode capacitance C_0 .

電極間隔 (μm)	標準液		
	ベンゼン	モノクロルベンゼン	ジクロロエタン
100	31.79	31.81	32.07
200	15.29	15.22	15.21
250	12.34	12.23	12.22
500	6.511	6.395	6.366
1,000	3.595	3.493	3.449

単位: pF, 周波数: 1kHz, 測定温度: 23.0°C

第 4 図 電極後退量と比誘電率の関係

Fig. 4. Relationship between electrode gap variation and dielectric constant.

元の容量と等しくした場合の電極後退量 Δt_f を測定し、比誘電率と Δt_f の関係を示す実験式を求める⁽¹²⁾。なお、測定対象となる試料の比誘電率に近い標準液が得られない場合は、その前後の比誘電率の液を混合調製し、三端子電極によって正確に測定した液を用いる。第 1 表および第 4 図は第 3 図の電極の C_0 を測定した結果およびベンゼン、シクロヘキサン、トルエンを用いて比誘電率と Δt_f の関係を求めた例である。この曲線は比誘電率 2 付近においては極めて直線に近い。

4. 測定例

〈4・1〉 無水ベンゼンによる測定結果の検討

既に述べたように、無水ベンゼンは 9.2GHz まで無損失で比誘電率が変化しないことが報告されており⁽¹⁶⁾、測定法、測定器の誤差を調べるために用いられる。筆者らもこれを用いて間げき変化法の検討を行

第 2 表 間げき変化法による無水ベンゼン比誘電率測定

Table 2. Measurement of dielectric constant of dry benzene by the varying gap method.

周波数 f (Hz)	比誘電率 K_f	
	初期電極間隔 t_0 : 250 μm	初期電極間隔 t_0 : 500 μm
300k	2.280	2.277
1M	2.280	2.277
3M	2.279	2.278
10M	2.277	2.274
30M	2.279	2.276
70M	2.280	2.276

測定温度: 23.0°C

第 5 図 間げき変化法による無水ベンゼンの測定結果

Fig. 5. Results of dry benzene measurement by the varying gap method.

なった。第 2 表および第 5 図は、第 3 図のセルを YHP-4342AQ メータに接続し、間げき変化法によって 23.0°C の無水ベンゼンを測定した結果である。第 2 図と比較すれば明かなように、従来の容量置換法に比較すると高周波領域において比誘電率、誘電正接測定ともに著しい改善が認められる。

比誘電率は 70MHz まで “American Institute of Physics Handbook” に示された 23.0°C, 1kHz お

ける値 2.278 と $\pm 0.2\%$ 以内で一致しており、周波数依存性を示さない。測定値のばらつきの原因としては、マイクロメータによって初期電極間隔 t_0 を設定する際における C_0 の再現性および電極後退量 Δt_f 測定の分解能の限界に加えて、試料液の温度分布の不均一性が考えられる。電極間隔を調整するマイクロメータの 1 目盛 ($1\mu\text{m}$) に対する比誘電率の変化は、初期電極間隔 $t_0=250\mu\text{m}$ のとき 0.004, $t_0=500\mu\text{m}$ のとき 0.002 程度であり、比誘電率の変化 0.001 を検出できる分解能がある。しかし、 $t_0=250\mu\text{m}$, $500\mu\text{m}$ いずれの場合も同じコイルを用いたため、 t_0 を大きくすると上述のように電極間隔変化 Δt_f に伴う容量変化量が少なくなることと相まって、電極間容量が共振容量を占める割合も減少する。従って、Q メータの電極間隔変化に対する感度 (容量感度) が悪くなり、測定値のばらつきは大きくなる。 $t_0=500\mu\text{m}$ における測定値のばらつきが $250\mu\text{m}$ の場合に比較してやや大きいのはこのためと考えられる。しかし、逆に t_0 をこれ以上狭く設定しても C_0 の測定誤差が大きくなるため、測定精度はこれ以上良くならない。

このほかに、セル内の被測液の温度分布の不均一に基づく誤差が考えられる。一般に液体の比誘電率の温度係数は大きく (ベンゼンは $-0.0020/^\circ\text{C}$)、温度を正確に測定することが大切であるが、揮発性の試料は気化熱による局部的温度低下が生じやすく⁽²⁾、第 3 図のような液と大気の接触面が広いセルを用いる限り、セル内の温度偏差を 0.3°C 以下に保つことは困難である。以上の理由により、この電極によるベンゼンの比誘電率の測定精度は、 $\pm 0.2\%$ が限界であった。

YHP-4342A Q メータは Q 指示用メータフルスケールに対して 1V の直流電圧が得られる出力端子があり、これにデジタルボルトメータを接続すれば最小目盛の 1/10 の変化まで安定に読取ることができる。第 5 図の誘電正接 D_f の測定値の幅はこの 1/10 目盛に対応する D_f の変化量、すなわちこの測定の検出限界を示したもので、初期電極間隔 $t_0=250\mu\text{m}$ のとき、 $\pm 6\mu\text{rad}$, $500\mu\text{m}$ のとき $\pm 12\mu\text{rad}$ 程度である。測定結果から明らかなように、70MHz まで損失は検出できず、この測定法によるベンゼン測定時における系統誤差は検出限界以下であることが判明した。測定感度を上げるためには、比誘電率の場合と同様に電極間容量が共振容量の大部分を占めるようなインダクタンスを有する Q の高いコイルを選ぶと同時に、Q メータの出力レベルの安定性の向上が要求される。誘電正接の測定精度は、 C_0 の測定精度とその安定性および C_r , Q_1 , Q_2 の測定精度に支配されるが、 Q_1 , Q_2 の測定誤

差の影響が最も大きく、ほとんどこの値によって決まる。YHP-4342A Q メータの Q 値の測定誤差は、 $Q=200$ のコイルを用いた場合、22kHz~30MHz において $\pm 7\%$, 30~70MHz において $\pm 10\%$ である。従って、この Q メータを用いた場合、誘電正接測定についてはこの程度の精度が得られていると考えられる。なお、Q メータの Q 指示値が信頼できない場合には Hartshorn 氏らの容量変化法^{(1)~(3)}による測定を行なうこともできる。すなわち、空のセルを接続した状態において、Q メータ付属の微調整用コンデンサ (最小目盛 1/100 pF) を用いて共振曲線の半値幅 ΔC および Q_1 , Q_2 に対応する出力電圧 V_1 , V_2 を測定することにより、誘電正接 D_f は、

$$D_f = \frac{\Delta C}{2C_0} \left(\frac{V_1}{V_2} - 1 \right) \dots\dots\dots (4)$$

より求められる。YHP-4342A Q メータについては、この方法による測定結果は (3) 式の Q 値を用いる方法と良く一致しており、その差は上限の 70MHz まで 5% 以内であった。

〈4.2〉 高誘電率試料の測定例 ベンゼンが 2 付近の比誘電率試料測定の標準としてよく用いられるのに対し、5, 10 および 20 付近の標準としては、それ

第 6 図 間隙変化法によるモノクロルベンゼンの測定結果

Fig. 6. Measurement of monochlorobenzene by the varying gap method.

ぞれ、モノクロルベンゼン、ジクロロエタンおよびニトロベンゼンが用いられている⁽¹⁷⁾。

第6図は、容量置換法および間げき変化法によるモノクロルベンゼンの測定例である。間げき変化法による比誘電率の測定結果は“American Institute of Physics Handbook”に示されている値と0.7%以内で一致しており、周波数依存性を示さない。容量置換法と比較すると高周波領域において著しい改善がなされているが、ばらつきはマイクロメータの最小目盛 $1\mu\text{m}$ に対する比誘電率の変化量0.4%($t_0=100\mu\text{m}$)より大きい。この理由は、試料の比誘電率が大きいと、電極間隔変化量 Δt_f が大きくなるため、初期電極間隔 t_0 を狭く設定しなければならず、幾何学的静電容量 C_0 が正確に規定されないこと、およびモノクロルベンゼンの温度係数がベンゼンの10倍近くあり、温度変化による比誘電率の変化が大きいためと考えられる。モノクロルベンゼンは吸湿性が強く、液面からの吸湿によって測定中も誘電正接は刻々変化し続ける。従って、比誘電率のような正確な測定結果は得られず、測定結果の正確な比較は困難であるが、従来の容量置換法による測定値は高域において残留インピーダンスの影響により著しく大きい値を示していることがわかる。

5. 間げき変化法の問題点

〈5・1〉 高損失試料の測定誤差 第7図に試薬特級ジクロロエタンを開封後およびドライライトを入れて1箇月以上経過し、誘電正接の変化が認められなくなった後に測定した結果が示されている。脱湿前の比誘電率の低域における測定値が周波数の低下に伴い増大しているのは、イオン導電性のコンダクタンスの影響により等価直列容量が増大するため、等価並列容量を置換測定する従来の方法ではこのような現象は起こらない。すなわち、試料液の比誘電率 K_f は電極間真空の場合の容量 C_0 (幾何学的静電容量)と、これが試料液で満たされた場合の電極間等価並列容量の比で定義されるのに対し、間げき変化法においては試料液注入前後の電極間等価直列容量が等しくなるように電極間隔を調整して測定しているため

$$\varepsilon = 1 + D^2 \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 $D = G/\omega C$ 、 ω : 角周波数、 G : 試料を満たしたセルの全等価並列コンダクタンス、

C : セルの端子間全等価並列容量

の相対誤差を生じる。しかし、誤差は $D=0.1$ 以下では1%以下になり、通常要求される確度の測定においてはほぼ損失の大きい試料を除いて問題になる量ではない。

第7図 間げき変化法によるジクロロエタンの測定結果

Fig. 7. Measurement of dichloroethane by the varying gap method.

〈5・2〉 セル内の電界分布の変化に伴う誘電正接の測定誤差 この測定に用いたセルは、液中において電極間隔を調整する必要があるため、第3図のように試料液がかなり広い面積にわたって絶縁物のステアタイト板と隣接している。幾何学的静電容量 C_0 は電極間隔を一定に保ち、セルが空の場合および比誘電率が既知の液を満たした場合のそれぞれの容量を測定することによって漂遊容量と分離することができるが⁽¹³⁾、このように2種の誘電体が電極間に境を接して介在し、その一方の誘電体が入れ替わった場合にはその境界面の電界の状況が変化するため、 C_0 は液の注入によって正確に比誘電率倍にならない。これは固体絶縁物中の電気力線が注入した液の方に移動するため、第1表に示した3種の比誘電率の異なる液を用いて求めた C_0 の値に、わずかであるが系統的誤差が認められるのはこの理由によるものである。この現象は C_0 を正確に規定できない原因となるばかりでなく、試料液の注入によって固体絶縁物中を流れる電流が試料液に移動し、その損失が減少するため試料の等価並列コンダクタンスを小さく測定する結果になり、誘電正接の測定に誤差をもたらす。

第6図において低い周波数帯域における誘電正接の測定結果を比較すると、間げき変化法の方が容量置換法よりやや低い値を示しているのはこのためと思われる。ベンゼンなどのような比誘電率が2前後の液をQメータ程度の分解能の測定器によって測定する場合には、このような現象は認められないが、高誘電率の試料を高確度で測定しようとする場合には問題になる場合がある。従って、今後絶縁物との境界面が小さくなるようにセルの構造を改良する必要があると思われる。

6. ま と め

残留インピーダンスの影響を避けるため、試料液中においても電極間隔を調整できる構造のセルを用い、Qメータを検出器として、間げき変化法による液体試料の比誘電率、誘電正接の測定を行なった。無水ベンゼンを測定した場合、系統誤差は比誘電率、誘電正接ともにQメータの検出限界以下であることを確かめた。測定確度はQメータの上限周波数70MHzまで比誘電率 $\pm 0.2\%$ 、誘電正接は $\pm 10\%$ あるいは $\pm 6\mu\text{rad}$ である。比誘電率が更に大きい場合には、初期電極間隔の設定誤差および試料液の比誘電率の温度係数の増大に伴い、比誘電率の測定誤差はやや増大し $\pm 1.0\%$ 程度になった。誘電正接については、0.1以上の高損失試料の場合、直列置換法であるため誘電正接の2乗に比例する誤差が生じる。また、絶縁物と試料液がかなり広い面で境界を接する構造のセルを用いたため、

わずかではあるが負の系統誤差が認められた。しかし測定法全体としては、従来の容量置換法に比較すると10MHz以上の高周波領域において著しい改善がなされた。

終りに、御指導いただいた京都大学化学研究所 小泉教授、東京工業大学 西岡教授、実験を担当していただいた東京電力(株)奥山匡弘氏、および電極製作に協力していただいたジャパン・イー・エム(株)、住友電気工業(株)、日本ユニカー(株)に深く感謝いたします。(昭和54年6月29日受付、同54年12月3日再受付)

文 献

- (1) L. Hartshorn & W.H. Ward: *J. Instn Elect. Engrs*, **79**, 597 (1936)
- (2) I.T. Barrie: *Proc. Instn Elect. Engrs*, **112**, 408 (1965)
- (3) W. Reddish, et al.: *ibid.*, **118**, 255 (1971)
- (4) ASTM D 1531-62
- (5) DIN Blatt 2, 53-483
- (6) A.C. Lynch: *Proc. Instn Elect. Engrs*, **104**, 359 (1957)
- (7) A.C. Lynch: *ibid.*, **112**, 426 (1965)
- (8) A. Kakimoto & B. Ichijo: *IEEE Trans. Pts Materials Packaging*, **PMP-6**, 106 (1970)
- (9) A. Kakimoto, et al.: *Rev. Sci. Instrum.*, **46**, 1338 (1975)
- (10) A. Kakimoto, et al.: *ibid.*, **48**, 1570 (1977)
- (11) I. Ogawa & A. Kakimoto: *ibid.*, **49**, 936 (1978)
- (12) A. Kakimoto: *ibid.*, **43**, 763 (1972)
- (13) 高橋: 誘電体損と絶縁抵抗の測定, p.136 (オーム社)
- (14) A. Kakimoto & B. Ichijo: *Arch. Tech. Messen*, **V 354-8**, 225 (1969)
- (15) A. Kakimoto & M. Sugiura: *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **IM-22**, 177 (1973)
- (16) L. Hartshorn, et al.: *J. Instn Elect. Engrs*, (1955)
- (17) NBS Standard Reference Material, p. 1512, 1513