シリコン油中における各種不純物の電子親和性に関する研究

正員 土田 縫 夫 (豊田工大)

非会員 末 兼 千鶴子 (豊田工大)

非会員 江 本 栄 (豊田工大)

(故) 上 田 實

1. ま え が き

液体誘電体は、変圧器およびコンデンサなどの各種電気機器の絶縁物として非常に重要であり、その電気的特性について極めて多くの研究が行われている。特に、液体誘電体は本質的に種々の不純物を取込みやすいことから、液体中における不純物の性質を解明することが重要な課題となっている。すなわち、液体誘電体中の不純物は電子を放出したり、捕獲することにより、イオンとなり液体中の電気伝導に非常に大きな影響を及ぼすものと考えられている⁽¹⁾。一方、液体の流動帯電が石油タンクの災害や超高圧変圧器の事故などの原因になることが知られているが、流動帯電においても液体中に含まれる不純物が極めて重要な振舞いを演じているものと考えられている⁽²⁾。ところで、著者らは薄膜トンネルエミッタを用いてシリコン油をはじめとする液体誘電体中に電子を注入し、そのとき生ずる負イオンの移動度を明らかにした⁽³⁾⁽⁴⁾。また、シリコン油中の不純物が電子注入に非常に大きな影響を及ぼすことを明らかにした⁽⁵⁾。

本研究は液体誘電体の電気伝導、ならびに流動帯電のメカニズムを解明するための重要な因子である、液体中の各種不純物の電子親和性を明らかにすることを目的とするものである。すなわち、試料液体としてシリコン油を用いて、薄膜トンネルエミッタ素子によ

り電子を注入し、精製したときと不純物が混入された場合の注入レベル、すなわちトンネルエミッタのベース・エミッタ間の印加電圧の差から、それら不純物の電子親和力を求める方法について述べる。そして、次に直鎖状アルコールおよびカルボン酸、更にその他の各種不純物の電子親和力を求め、その構造との関係について検討を行った。

その結果、カルボン酸類のように大きなダイポールモーメントをもつ物質およびビフェニールのように π 電子を多くもつ分子、更に四塩化炭素のように電子親和性の極めて大きな原子を含むものは比較的大きな電子親和力をもつことがわかった。また、不純物のアクセプタ数と電子親和力の関係を調べたところ、アセトンのような例外もあるが、両者の間には相関性があることがわかった。

2. 実験方法

〈2・1〉 薄膜トンネルエミッタの作成 キャリヤ注入に用いた薄膜トンネルエミッタは、図1に示すようなAl-Al₂O₃-SiO-Auの4層構造をもっている。顕微鏡のスライドガラス上に、まず第一番目の電極としてAlを蒸着し、その後230°Cの空气中で30分間熱酸化し、更に30分かけて常温に戻しておよそ3 nmのAl₂O₃膜を形成させた。そして、ピンホールなどの影響をなくして強い絶縁膜とするために、更にその上にSiOを0.5 nm/s程度の低蒸着速度で蒸着し、全体で5~7 nmの絶縁膜を形成した。また電子が放出される面積を一定にするために、(b)図の断面図に示されているように、0.1 μ m以上のSiOをガードとして蒸着した後で、第二の電極として5~10 nmの厚みをもつAuを蒸着した。なお、電極の活性面積すなわち電子放出部の面積は1×1 mm²である。このAu膜

The Study for Electron Affinity of Various Impurities in Silicone Oil. By Nuo Tsuchida, Member, Chizuko Suekane, Non-member, Sakae Emoto, Non-member (Faculty of Engineering, Toyota Technological Institute) & the late Mr. Minoru Ueda.

土田縫夫：正員，豊田工業大学工学部

末兼千鶴子：非会員，豊田工業大学工学部

江本 栄：非会員，豊田工業大学工学部

(故)上田 實：当事，豊田工業大学工学部

図 1 薄膜トンネルエミッタの構造

Fig. 1. Structure of thin film tunnel emitter.

図 2 測定系の構成

Fig. 2. Constitution of measuring system.

は電子を透過させるため極めて薄く作る必要があり、また導電性をもたせる必要があるため、非常に注意深い蒸着操作が必要である。著者らは、およそ 0.03 nm/s 以下の極めて低い蒸着速度で蒸着することにより、このような条件を満たす安定な Au 膜を得ることができた。これより高い蒸着速度で蒸着した場合、生成された Au 膜はほとんど導電性を示さず、不連続膜となっているものと考えられた。すなわち、高蒸着速度の場合、先に基板に到着した Au 原子が熱エネルギーを失って静止する前に、隣へ原子が次々と到着するため、それらの Au 原子は互にくっついて大きな島状構造を形成する。しかし全体の蒸着量が少ないため各々の島は孤立状態となり、導電性を示さなくなるも

のと考えられる。一方、極めて低蒸着速度で蒸着した場合は、最初基板に到着した Au 原子は次の原子が到着するまでにその場で静止してしまうので、次々とその近傍に到着する原子も最初の間はほとんどが島状構造の核となる。従って、これらの島間の距離が小さくなるので、わずかの蒸着量の場合でも島と島が連結され、導電膜となるものと考えられる。最後にスペーサとして 5~10 μm の Al を蒸着し、また別に放出された電子を集めるための第三の Al 電極を蒸着したスライドガラス基板を用意して図 1 (b) に示されているように重ね合わせてトンネルエミッタ系とした。

〈2・2〉 測定システム 測定系は図 2 に示されるように理論段数が 75 段の精密分留装置、トンネルエ

図 3 注入過渡電流の波形

Fig. 3. Wave form of injected transient current.

ミッタ系およびその格納容器、方形波パルス発生器および高感度プリアンプ付きのストレージオシロスコープ（ソニー・テクトロニクス製、7633 および 7A 22）によって構成されている。そして、空気中の酸素および水分などの影響を避けるために、測定容器はテフロンパイプにより精密分留装置に直結されており、真空を破ることなく測定ができるようになっている。また、同図に示されているように3個のトラップを用いることにより、不純物によって蒸留塔および真空ポンプが汚染されないようにしている。

実験では、まず精密分留装置により精製した2 cSt のシリコン油（ジメチルシロキサン）を真空を破ることなくトンネルエミッタ系へ導入した後、ベースに対してエミッタに負の電圧を印加することにより、ベースを通してコレクタ側に電子の注入を行う。図3 (a) はベース・エミッタ間にパルス幅が 600 μ s で、電圧値がおよそ7から10 V の間で5段階に変化させたパルスを印加して、精製したシリコン油中へ電子を注入したときの過渡電流波形を示したものである。なお、このときのベース・コレクタ間の距離および印加電圧はそれぞれ8.2 μ m および18 V である。同図より、過渡電流はパルス印加中だけ観測されることがわかる。このようにベース・エミッタ間の電圧遮断後直ちに電流が零になるということは、チャージキャリア

図 4 注入キャリア量に及ぼす注入レベルの影響

Fig. 4. Effect of injection level on injected charge.

は非常に高速であり、不純物イオンなどの遅いキャリアは全くないことを意味している。

そして一度真空を破り、トンネルエミッタ系および測定容器などを試薬特級のヘプタンおよびエチルアルコールで十分洗浄して乾燥させた後、真空に引き、精製したシリコン油に不純物を混入した試料を導入して、同様に過渡電流波形を観測する。(b)図は、およそ2万 ppm のヘプチルアルコールを混入した試料について、およそ6.5から9 V の6種類のパルス電圧印加時の過渡電流波形を示したものである。同図では、ベース・エミッタ間のパルス終了後も減衰する過渡電流が観測されるが、これは電子がヘプチルアルコールに捕獲されてできた、遅い不純物イオンによるものと考えられる。図4は、図3の過渡電流波形を積分することにより注入キャリア量を求め、ベース・エミッタ間電圧との関係を示したものである。同図から、精製されたシリコン油では電子が注入され始める電圧はおおよそ7.5 V であるが、ヘプチルアルコールを含む場合は6.5 V 程度に減少することがわかる。このように、ヘプチルアルコールを混入することによって注入レベルが低下するのは、ヘプチルアルコール分子が大きな電子親和性を有するためと思われる。

従って、シリコン油中に各種不純物を混入して、このような電子注入レベルの低下量を測定することに

より、これら不純物の電子親和性を明らかにすることが出来るものと思われる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。

3. 液体誘電体中における不純物の電子親和力の求め方

薄膜トンネルエミッタのベース・エミッタ間に絶縁物として使われている SiO₂ 蒸着膜は無定形物質と考えられるので、伝導帯などのエネルギー準位はある範囲に分布していると考えられ、トンネルエミッタ系のエネルギー準位図をトランジスタなどの半導体素子のように明確に示すことは不可能である。しかし、無定形物質の場合でも便宜的に、分布しているエネルギー準位の平均的な準位を用いれば、トンネルエミッタ系のエネルギー準位図は模式的に図5のように示すことができるであろう。

Al エミッタまたは Al₂O₃・SiO₂ のバレンスバンドからトンネリングした電子はベース・エミッタ間の高電界により加速され、Au ベース膜を透過してシリコン油中に注入されるが、同図から明らかなように電子が注入されるためには ϕ_1 以上のエネルギーをもっている必要がある。一方、電子親和力の大きな不純物を混入したシリコン油の場合、同図に示されるように伝導帯の下 W (シリコン油中における不純物の電子親和力に対応する) のところに電子に対する強力なトラップレベルが形成されるため、注入される電子の

図5 電子注入のときのトンネルエミッタのエネルギー準位モデル

Fig. 5. Energy level model of tunnel emitter in the case of electron injection.

エネルギーは ϕ_1 より図5の W だけ小さくてもよいと考えられる。従って、トンネルエミッタのベース・エミッタ間の加速電圧、すなわち V_{eb} もそれに対応して低くてもよいことになる。ただし、Au ベース膜に入射される電子のエネルギーは V_{eb} (eV) ではなく、Al₂O₃・SiO₂ 膜中における格子との非弾性衝突回数を n とすれば $V_{eb}/(n+1)$ と考える必要がある。このことから、精製したシリコン油および不純物を含むシリコン油における電子の注入開始電圧を $V_{eb}(\text{pure})$, $V_{eb}(\text{imp})$ とし、Au ベース膜中での電子のエネルギー損失量を $E_{\text{loss}}(\text{pure})$, $E_{\text{loss}}(\text{imp})$ とすれば、不純物の電子親和力 W は図5より次式で与えられる。

$$W = \frac{V_{eb}(\text{pure})}{(n+1)} - E_{\text{loss}}(\text{pure}) - \frac{V_{eb}(\text{imp})}{(n+1)} - E_{\text{loss}}(\text{imp}) \quad (1)$$

ところで、電子注入が開始されるとき Au ベース膜中を走行する電子のエネルギーは、精製されたシリコン油の場合も、不純物を含む場合もそれほど大きな差がないので、上記のエネルギー損失量 $E_{\text{loss}}(\text{pure})$, $E_{\text{loss}}(\text{imp})$ が等しいとすれば、

$$W = \frac{\Delta V_{eb}}{(n+1)} \quad (2)$$

となる。ここで、 ΔV_{eb} は $V_{eb}(\text{pure}) - V_{eb}(\text{imp})$ で、不純物混入による注入レベル、すなわちベース・エミッタ間の印加電圧の低下量である。金属からシリコン油中へ電子が注入されるときバリアの高さ ϕ_1 は明確ではないが、Mizutani らは Al および Au 電極に対して PET の形成するバリアの高さはそれぞれ 2.83 および 2.90 eV であることを報告している⁽⁸⁾。従って、Au 電極に対するシリコン油のバリアも 2 ないし 3 eV 程度と考えて大差ないものと思われる。これらのこと、およびベース・エミッタ間の電子加速電圧、すなわち V_{eb} の値が 6~8 V であること、更にベース・エミッタ間の絶縁物の厚みが 5 nm 以下であることを考慮に入れば、非弾性衝突回数 n の値としては 2~3 程度が妥当と考えられる。

ここで、いま仮に $n=2$ を仮定すれば、(2)式は

$$W = \frac{\Delta V_{eb}}{3} \quad (3)$$

となる。従って、(2)式によりシリコン油に種々の不純物を混入した場合の電子注入レベルの低下量を測定することにより、それら不純物の電子親和力を求めることができる。

さて、(2)式を用いて図3に示されているヘプチルアルコールの電子付着性を求めると $\Delta V_{eb}=1.0$ V であるので、 $W=0.33$ eV となる。また、酸素について

も同様に求めたところ、およそ $\Delta V_{eb}=1.3\text{ V}$ であったので W と同じ $=0.43\text{ eV}$ の値が得られた。この酸素の値をシリコン油の比誘電率 (2.4) 倍することにより真空中の酸素の電子親和力を概算的に求めると、約 1.0 eV となる。従って、この値は他の方法で求められた値 ($<0.9\text{ eV}$)⁽⁹⁾ と同程度であり、本方法は液体誘電体中における不純物の電子付着力を求める方法として用いることが可能と思われる。

ところで、既に報告したように電子放出量は不純物量の関数であるので、電子放出開始電圧も不純物量によって変化するものと考えられる。図 6 はシリコン

図 6 ヘプチルアルコール混入量と電子注入開始電圧の関係

Fig. 6. Relation between mixed quantity of heptyl alcohol and initiation voltage of electron injection.

油中に混入されているヘプチルアルコール量と電子放出開始電圧の関係を示したものである。同図より、注入開始電圧はヘプチルアルコール量の増加と共に減少し、アルコール量が 5 万 ppm 程度に達すると飽和する傾向にあることがわかる。また、他のアルコールやビフェニールなども同様の傾向にあることがわかった。従って、不純物の正確な電子付着力を求めるためには、不純物量を 5 万 ppm 程度以上にする必要がありと思われる。しかし、シリコン油中にカルボン酸類などをそのように大量に混入すると漏れ電流が大きくなり、系が不安定になるので、ここではだいたいの傾向を得ることを目的として、不純物量はおおよそ 2 万 ppm とした。ただし、酸素、水およびメチルアルコールなどはシリコン油中にそのように大量に溶解込まないので、飽和量だけ含ませることにした。このように、飽和量だけ含ませた不純物は次章で示す表 1、表 2 および図 7 において * 印を付けることにする。

4. シリコン油中における不純物の電子親和力

〈4・1〉 脂肪族アルコールおよびカルボン酸の電子親和力 さて、以上述べてきた方法により、シリコン油中における脂肪族の各種アルコールおよびカルボン酸の電子親和力を求めると表 1 のようになる。分子の電子親和性に対しては分子の構造が大きな影響を及ぼしていると考えられるので、同表にはダイポールモーメントの大きさを併せて示した。同表より、脂肪族のアルコールの電子親和力は 0.27 から 0.33 eV 程

表 1 脂肪族アルコールおよびカルボン酸の電子親和力

Table 1. Electron affinities of aliphatic alcohols and carboxylic acids.

不純物名 (分子量)	デシル アルコール (158)	ヘプチル アルコール (116)	ブチル アルコール (74)	プロピル アルコール (60)	エチル アルコール (46)	メチル アルコール* (32)	酢酸 (60)	プロピオン酸 (74)	ラク酸 (88)
電子親和力 (eV)	0.26	0.29	0.22	0.33	0.27	0.33	0.42	0.47	0.57
双極子能率 (debye)	1.61	1.7	1.65	~1.7	~1.69	1.73	1.04~0.74	0.88~0.63	0.98~0.68

表 2 その他の不純物の電子親和力

Table 2. Electron affinities of the other impurities.

不純物名 (分子量)	酸素* (32)	ビフェニール (154)	水* (18)	ベンゼン (78)	BTA* (119)	アセトン (58)	アントラセン* (178)	ヘキサン (98)	ヘプタン (100)	ニトロベンゼン* (154)	四塩化炭素 (123)
電子親和力 (eV)	0.43	0.35	0.3	0.15	<0.1	0.26	0.2	<0.1	<0.1	0.15	0.3
双極子能率 (debye)	0	0~0.4	~1.79	0	—	2.7	—	—	—	0.39	—

度であり、アルコールの種類にはあまり影響されることがわかる。一方、脂肪酸カルボン酸の電子親和力は0.42から0.57 eVで、アルコールの値よりかなり大きいことがわかる。

〈4・2〉 その他、各種不純物の電子親和力 表2は水、酸素、ビフェニールなど各種不純物の電子親和力について表1と同様に示したものである。同表より、酸素、ビフェニール、水、アセトン、および四塩化炭素はかなり大きな電子親和力を示すことがわかる。一方、アントラセンおよびベンゼンは中間の値を示すが、ヘキサン、ヘプタンおよび最近超高圧変圧器の正の流動帯電の防止剤として注目されているBTA⁽¹⁰⁾はほとんど電子親和性を示さないことがわかる。ここで、酸素、水、アントラセンなどはシリコン油に溶けにくいので、実際は更に大きな電子親和力をもっていると思われることに注意する必要がある。

また、表1および表2から大きなダイポールモーメントをもつ分子は比較的大きな電子親和力をもっていることがわかる。

5. 検 討

最近、流動帯電の極性と混入不純物の構造の関係が明らかにされてきており、水酸基およびカルボキシル基が負イオンと大きな親和性をもつことが報告されているが⁽¹⁰⁾、本実験の結果でもこのような傾向にあることがわかる。

少し観点を変えれば、酸と塩基の最も広い定義として「電子を取入れるものが酸であり、電子を与えるものが塩基である」といわれており⁽¹¹⁾、シリコン油中における各種不純物の電子親和性も、その不純物の酸としての性質と密接な関係にあるものと思われる。ある分子が酸であるということは、他の分子と結合するときに電子を取込むということであるので、その強さは分子を構成している各原子の最外殻電子の状態によっていることは明らかである。すなわち、この性質は分子の構成原子の電子親和力の大きさおよび構成原子間の結合の状態(π 結合の有無およびその数)などにより影響を受けることになる。

本研究の結果においても、アントラセンおよびビフェニールなど π 結合を多くもつフェニール基を有する大きな不純物は比較的大きな電子親和性を示していることがわかる。このような分子では、印加電界などにより電子分布の偏りが生じやすく、電子が不足している部分が比較的大きな電子親和性を示すものと考えられる。

近年、分子の酸性および塩基性を定量的に表す数値

図7 シリコン油中における各種不純物の電子親和力とアクセプタ数の関係

Fig. 7. Relation between electron affinity of various impurities in silicone oil and acceptor number.

としてアクセプタ数およびドナー数が導入されている⁽¹²⁾。アクセプタ数とは電子の受け入れやすさを示すもので、ヘキサンの値を0とし、1・2ジクロロエタンに溶かした $\text{Et}_3\text{PO} \cdot \text{SbCl}_5$ を100として実験的に求めたものである。

図7はアクセプタ数と電子親和力の大きさの関係を、アクセプタ数のわかっている不純物について示したものである。同図においてデータはかなりばらついてはいるが、電子親和力はアクセプタ数の増加と共に大きくなる傾向をもつことがわかる。実際、両者の相関係数を求めると0.73であり、両者の間には相関関係があることがわかる。ところで、四塩化炭素とアセトンはアクセプタ数が小さいにもかかわらず、比較的大きな電子親和力を示しているが、その原因として四塩化炭素は非常に電子親和力の大きな塩素を4個もっているということが考えられる。また、アセトンはダイポールモーメントが大きいため、正に帯電している CH_3 基が印加電界によりAuベース面に接近し、電子放出に対するバリアを低下させると考えられる。一方、ニトロベンゼンは非常に大きなダイポールモーメントをもっているにもかかわらず、小さな電子親和力しか示していないが、これは正に帯電している窒素は比較的小さく、大きな酸素やベンゼン環に囲まれているのでベース面に接近できないため、ベースからの電子放出に対するバリアを下げることができないためと考えられる。

6. ま と め

以上述べてきた内容についてまとめると次のようになる。

薄膜トンネルエミッタは電子注入源として非常に便利な素子であるが、安定に動作する素子を得るためには、かなり注意深いプロセスが必要であるので、その作成方法について詳しく述べた。

薄膜トンネルエミッタによりシリコン油中に電子を注入する場合、シリコン油に不純物を混入すると、注入レベルが顕著に低下することがわかった。そこで、その注入レベルの低下量から不純物の電子親和力を求める方法を提案した。

そして、その方法によりシリコン油中における各種不純物の電子親和力を求めた結果、不純物が電子親和性をもつ要因として次のことが考えられた。

(1) 比較的動きやすい π 電子を多く有するフェニール基などをもつ大きな分子である。

(2) 電荷が遍在し、大きなダイポールモーメントをもつ。

(3) 不純物が塩素など極めて電子親和力の大きな原子で構成されている。

また、これらのことに関連して不純物の電子親和力とアクセプタ数、すなわち不純物の酸としての強さの

大きさの間には、相関関係があることがわかった。

本研究は昭和 61 年度文部省科学研究費一般研究 C (60550239) の援助によるものである。

(昭和 63 年 3 月 28 日受付)

文 献

- (1) J. Adamczewski: Ionization, conductivity and breakdown in dielectric liquids (1969) Taylor & Francis Ltd.
- (2) 静電気学会編: 静電気ハンドブック, p. 107 (昭 57) オーム社
- (3) 土田・上田: 「薄膜トンネルエミッタによるシリコン油中におけるキャリア移動度の測定」, 電学論 A, **99**, 535 (昭 55-11)
- (4) 土田・沢田・上田: 「シリコン油中における各種不純物イオンの移動度」, 同上 A, **103**, 47 (昭 58-1)
- (5) 土田・上田: 「薄膜トンネルエミッタによるシリコン油中へのキャリア注入」, 同上 A, **101**, 495 (昭 56-9)
- (6) 土田・末兼・江本・上田: 「シリコン油中における酸素の電子親和力について」, 同上 A, **104**, 60 (昭 59-3)
- (7) 土田・末兼・江本・上田: 「シリコン油中における各種不純物の電子付着性について」, 第 18 回電気絶縁材料シンポジウム予稿集, 141 (昭 60-9)
- (8) T. Mizutani, Y. Takai, T. Ozawa & M. Ieda: "Barrier heights and surface state of metal-polymer (PET) contacts", *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **9**, 2253 (1976)
- (9) 日本化学会編: 化学便覧応用編, p. 1287 (昭 53) 丸善
- (10) 安田・五島・大久保・月岡・宮本: 「大容量変圧器における流動帯電の一抑制方法について」, 電学論 B, **105**, 265 (昭 60-3)
- (11) 大木: 酸と塩基, p. 14 (昭 53) 培風館
- (12) V. Gutmann(大滝, 他訳): ドナーとアクセプター (昭 58) 学会出版センター