

真空中絶縁破壊現象と電極表面状態

—*In situ* 電極表面分析・真空中絶縁破壊試験—

Electrical Breakdown in Vacuum and Electrode Surface Condition -*In situ* electrode surface analysis and breakdown measurements-

理工学研究科 小林信一

School of Science and Engineering

Shinichi Kobayashi

Abstract

Suppressing an electrical breakdown in vacuum (EBV) is one of principal factors to achieve higher performance and reliability of advanced facilities, such as space crafts, particle accelerators, vacuum interrupters, etc. It is regarded that the EBV is initiated by field electron emission from a cathode electrode. The field electron emission is a surface sensitive phenomenon. An *in-house* made facility to enable electrode surface analysis by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and breakdown measurements under the same ultrahigh vacuum condition (10^{-7} to 10^{-8} Pa) was developed. Characteristics of breakdown field escalation of oxygen-free copper and titanium electrodes with the accumulation of repetitive breakdowns were investigated in conjunction with surface analysis. Test results were discussed on the basis of electrode surface conditions analyzed.

1. はじめに

図1は、電気電子システム工学科の会議室に掲げられている「捕雷役電」の扁額である。これは、埼玉県深谷市出身で、明治・大正・昭和に渡って我が国の電気事業の構築に尽力された澁澤元治先生が95歳のときに揮毫されたものである。直接的には雷が有するエネルギーを電気の役に立てようという内容になるが、それだけにとどまらず、さまざまな電気現象を把握して、より広く社会の役に立てることを意味していると考えられる。



図1 捕雷役電の扁額

雷は、大気の絶縁が破壊される大規模な自然現象であるが、我々の身の回りでも、電気材料等の絶縁破壊現象は、まさに電気器具と言う限られた空間での雷現象である。その絶縁破壊現象を如何に抑制するかが器具の小型化・高信頼化のカギとなる。また、逆に、意図的に絶縁破壊を発生させ、その結果生じた電子やイオンを利用する場合もある。このように、絶縁破壊現象を抑制する立場からも、また利用する立場からも、現象の解析が不可欠である。

ここでは、高い絶縁耐力を有する真空を対象として筆者が行ってきた研究について述べる。

2. 気中と真空中の絶縁破壊現象の違い

真空が有する優れた絶縁特性は、身近には気が付かないが、電力安全・保安機器である真空遮

断器，通信衛星・資源探査衛星等の宇宙機器，素粒子物理学における粒子加速器などにおいて，装置の性能・信頼性の維持・向上に関して，本質的に重要である。

空気中では，宇宙から飛来する高エネルギーの宇宙線等により，約 $10\sim20$ 個/ cm^3/s の生成速度で常に電子が生成され，平衡状態では $1000\sim2000$ 対/ cm^3 の正負イオン対が存在していると言われてい

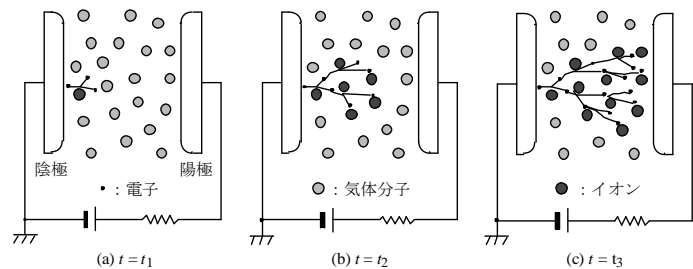


図2 高電圧印加による電子，イオンの増殖過程

る⁽¹⁾．そのような空気中に電極を置き高い電圧（高電界）を印加すると，図2に示されるように，電極間に存在する電子が高電界からエネルギーを得る結果，その電子が衝突した気体分子はイオン化され導電性を有するようになり，電子やイオンが増殖して遂には電極間が絶縁破壊（放電）に至る．このような気中の絶縁破壊では，気体の種類，圧力 p および電極間距離 d が決まれば，絶縁破壊電圧 V_s は，パッシェン（Paschen）⁽¹⁾などの研究で得られた(1)式から求まる．ここで B ， K は定数である． V_s と pd の関係は，図3に示

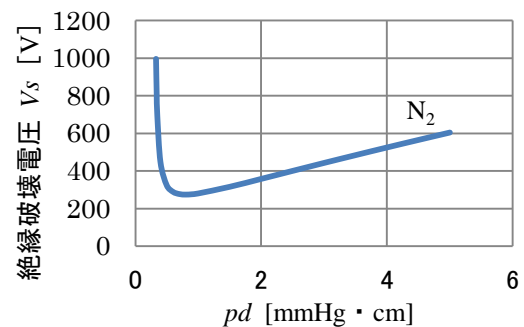


図3 パッシェン曲線の例(文献(1))に示されている B ， K の数値を基に描画)

$$V_s = B \frac{pd}{K + \ln(pd)} \quad (1)$$

される V 字型のいわゆるパッシェン曲線となる．この曲線の右側の部分では，電極間空間での衝突過程が優勢であり，気体の圧力が一定の場合，絶縁破壊電圧はギャップ長にほぼ比例する．

一方，気体の圧力を低下させると，電極間の空間にはイオン化して導電性を有するようになる気体分子の数が減少するため，衝突過程が低下し絶縁耐力は高くなる．この特性は，V 字型のパッシェン曲線の左側の部分に相当する．さらに圧力が低くなり気体の平均自由行程が電極間の距離よりも長くなると，電子と気体分子との衝突によるイオン化過程が生じなくなり，絶縁破壊は発生しないことになる．しかし，実際には必ず絶縁破壊が発生する．低気圧・真空の状態では必ず絶縁破壊が発生するためには，気中の絶縁破壊における気体分子のように，中性の状態から導電性を有するようになる粒子或いは分子が何らかの形で電極間空間に供給されなければならない．真空中の電極間空間にはこのような粒子・分子は存在しないので，供給されるのは電極表面からになる．従って，電極表面状態が真空中の絶縁破壊現象を支配することになる．しかし，実用されている電極の表面状態を特定することは極めて困難であり，このことが，現在に至るまで真空中の絶縁破壊特性の把握を困難にしている理由となっている．また，真空中の絶縁破壊電圧は，図4に示されるように概ねギャップ長の $1/2$ 乗に比例しており，この特性が真空絶縁を高電圧領域まで適用することを困難にしている．

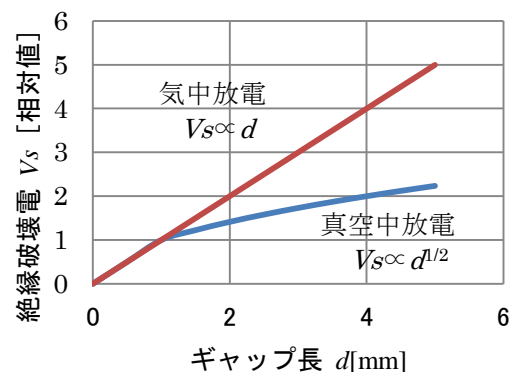


図4 気中と真空中の絶縁破壊特性の違い

パッシェンの式のように定式化できるのは無理としても，最低限，このような表面状態であればこのよ

うな絶縁破壊特性となるということが分かっているならば、機器を設計する上での指針を提示することができるようになるので、表面状態の特定と真空中絶縁破壊特性との関係を把握することは実用上極めて重要である。

3. 真空中放電現象と電極表面の素過程

上述のように、真空中の絶縁破壊は、電極表面からの粒子供給がそのきっかけとなる。高電界が印加された真空ギャップの電極表面で生ずる素過程としては、図5に示されるものが考えられる。すなわち、高電界が印加されると、陰極表面の不整な部分(突起、不純物等)から電界電子放出が起こる。この電子は、高電界でエネルギーを得て加速され、陽極に入射しその部分を加熱する。その結果、加熱部分から吸着・吸蔵ガスが放出され電極間に供給される。また、加熱による温度上昇が陽極材料の融点を超えると陽極材料の蒸発が起こり、その蒸気が電極間に供給される。一方、陰極側では、電子放出による電子電流により電子放出点が溶融・蒸発し、陰極材料蒸気が電極間に供給される⁽²⁾。さらに、電極表面には、さまざまな異物(クランプと称している)が付着しており、高電界の下でこれらのものが電極面を離脱し、対向電極に衝突して溶融・気化し粒子・分子を電極間空間に供給する⁽³⁾。このような各種の素過程の中で、電界電子放出が重要である。

清浄な金属(陰極)表面からの電界放出電子電流密度は、Fowler と Nordheim により

1928 年に既に定式化されている(Fowler-Nordheim (F-N) の式)⁽⁴⁾。その理論では、図6に示されるような高電界印加下における陰極表面のポテンシャルを仮定し、最外殻のエネルギー準位に存在する電子がポテンシャルバリアをトンネル的に透過する数を求めることで電子電流密度が導出されている。純粋な金属陰極については、その材料(仕事関数)が決まれば、(2)式により電界放出電子電流密度

$$J = AE^2 \exp(B\phi^{3/2}/E) \quad (2)$$

を見積もることができる。ここで A, B は定数、 E は電界強度、 ϕ は仕事関数、 J は放出電流密度である。実用機器では、電極は大気中で各種の表面処理が施されてから真空容器内に導入されるので、必ずしも平滑で清浄な表面になっているとは限らない。そこで、電極表面には凹凸が存在するのでそれによる電界増倍効果を考慮に入れたり⁽⁵⁾、何らかの不純物が存在する場合の電界電子放出理論・機構が提案されている⁽⁶⁾。いずれの理論においても、電子電流密度には陰極表面の電子状態が関係している。そこで、表面分析法として、物質の同定に加え、電子状態の分析が行える X 線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)を採用し、電極表面状態と真空中の絶縁破壊現象との関係を調べることにした。この研究を行うには、大気中の汚染物質の付着等による表面状態変化を避けるために、XPS と絶縁破壊試験とを同じ真空容器内で行う必要がある。以下では、このような考えに基づき開発された電極表面分析と絶縁破壊試験が同じ真空環境下で一貫して行うことができる in

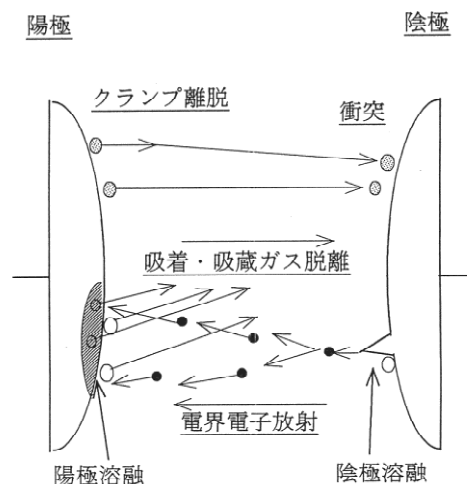


図5 真空ギャップで生ずる素過程

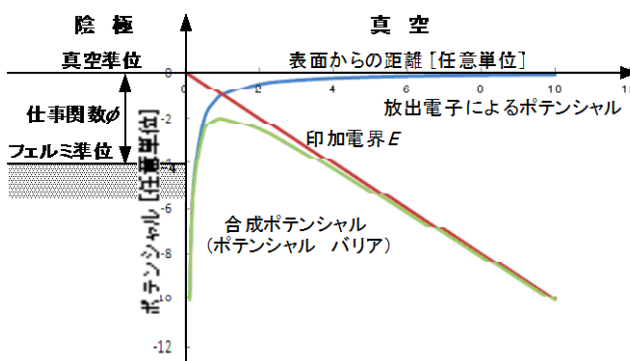


図6 清浄陰極表面近傍のポテンシャル

situ 試験装置の紹介と、試験結果について述べる。

4. In situ 試験装置

図7に *in situ* 試験装置の写真を示す。右側に見える白い円筒のある真空容器が高電圧を印加して絶縁破壊試験を行う真空容器であり、順次左に向かい表面分析(XPS)容器、試料表面処理(イオンビーム照射、赤外線加熱)容器が見られる。この写真では見えないが、試料表面処理容器の背後には試料導入容器、および帯電分布測定用容器も取り付けられている。これらの真空容器は総てゲートバルブを介して接続されている。試料はトランスファーロードにより大気に曝されることなく移動することができ、一貫して真空中で試験ができるようになっている。また、真空容器内での表面状態変化をできる限り避けるために、大気に開放されるのは試料導入容器のみとし、高電圧印加絶縁破壊試験容器、表面分析容器、および表面処理容器は、いずれもスパッターイオンポンプ(SIP)、およびチタンゲッターポンプ(TGP)により常時排気され、 $10^{-7}\text{Pa}\sim 10^{-8}\text{Pa}$ の超高真空の状態に維持されている。また、この装置は、絶縁破壊により発生するノイズの影響を低減するために、シールドルームの中に設置されている。

In situ 装置の主要部分である XPS 容器、高電圧印加絶縁破壊試験容器部分の詳細を図8に示す。XPS 容器には X 線源、同心半球型電子エネルギー分析器(CHA)、および試料ハンドリングシステムが取り付けられ、容器外部のエレクトロニクスシステムにより XPS 分析を行うことができる。CHA ならびにエレクトロニクスシステムは、文献(7)～(10)をもとに研究室で製作された。高電圧印加絶縁破壊試験容器では、上部に取り付けられたアルミナセラミック製の絶縁筒を通して上部試料電極に高電圧が印加され(立ち上がり時間: $64\mu\text{s}$, 最大値の 50%まで低下する時間: $700\mu\text{s}$, 最大印加電圧: 100kV のインパルス電圧)、下部試料電極は接地電位となっている。この構造で、 100kV までの電圧印加による絶縁破壊が発生しても、XPS 装置のエレクトロニクス回路に損傷を与えることはない。



図7 In situ 装置

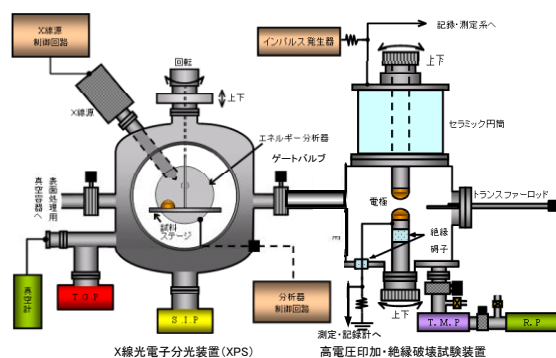


図8 In situ 試験装置の表面分析装置と高電圧印加絶縁破壊試験装置部分

5. 試験結果例

5-1 無酸素銅⁽¹¹⁾

電極材料として広く使用されている無酸素銅の表面分析結果を図9に示す。"Before breakdowns"は、試料電極を真空容器内に入れて絶縁破壊試験を行う前に陰極表面を分析した結果である。電極にはアセトンによる超音波洗浄が施されている。このスペクトルを見ると、電極材料の Cu に起因するピークは観測されず、O や C に起因するピークだけが認められる。このことは、真空容器に試料を導入した後、何も表面処理を施さなければ、試料の表面には金属面は現れておらず、酸化物や炭化水

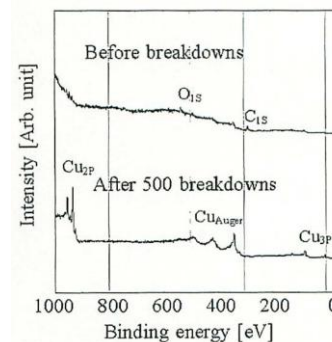


図9 500回絶縁破壊後の陰極表面 XPS スペクトルの変化⁽¹¹⁾

素系の汚染物で表面が覆われていることが分かる。この電極を高電圧印加絶縁試験容器に移動し500回の絶縁破壊を行った後の陰極表面を分析した結果が”After 500 breakdowns”として示されているスペクトルである。このスペクトルで認められるのはCuに起因するピークのみであり、OやCのピークは消滅していることから、絶縁破壊には表面を清浄化する効果があることが明らかとなった。

この電極を用いて行われた絶縁破壊試験結果が図10に示されている。同図には、絶縁破壊試験前に予めHeイオンビームで表面を清浄化した効果も示されている。まず、前処理として超音波洗浄のみの電極について見てみると、最初に絶縁破壊が発生した電界強度は約20MV/mであり、絶縁破壊を重ねるに従い絶縁破壊電界が上昇して約130MV/mに達している(コンディショニング効果)が、約250回以降は絶縁破壊を繰り返しても絶縁破壊電界の上昇は見られない結果となっている。一方、Heイオンビームで表面清浄化処理を施した電極の場合、最初に絶縁破壊が発生する電界強度は清浄化処理を行わなかった電極とほぼ同様の値であるが、繰り返し絶縁破壊により到達する絶縁破壊電界強度は約200MV/mに上昇している。ここで示されている結果に真空ギャップが有する絶縁破壊特性の複雑さが示されている。すなわち、電極表面の清浄化処理が必ずしも最初の絶縁破壊電界強度の改善には結びつかず、コンディショニング処理後の絶縁破壊電界強度にその影響が現れることである。図9の説明で述べたように、繰り返し絶縁破壊後の電極表面は清浄となっていることから、予め電極表面を清浄化しておけば、最初の絶縁破壊電界が改善されることを期待したが、図10に示された試験結果は、その期待に反するものであった。この傾向・特性は、これまでの研究において殆どの場合で共通して見られるものであった⁽¹²⁾。

そこで、電極表面の清浄化の状態を調べるだけでなく、電界電子放出に影響を及ぼすと考えられる価電子帯のスペクトルの変化を調べ、計算された価電子帯の状態密度との比較を行った。図11にその結果を示す。(a)は陽極、(b)は陰極表面の結果である。同図において、状態密度曲線は、文献(13)に基づく計算結果と分解能を考慮した電子エネルギー分析器の透過関数との畳み込み積分を行って得られたものとなっている。まず、陽極については、500回の絶縁破壊前後で、価電子帯のスペクトルが束縛エネルギーの低い方へシフトし、理論曲線に一致してくるようになる。それに対して、陰極では、500回の絶縁破壊後にはスペクトルは束縛エネルギーが高い方へシフトし理論曲線から遠ざかっているように見える。このような価電子帯のスペクトルの変化は、コンディショニング後の絶縁破壊電界を決めている電子状態を反映しているものと考えられるが、今後の系統的な分析が望まれる。

5-2 チタン⁽¹⁴⁾

チタンは真空中の絶縁破壊電圧が比較的高い電極材料として知られている。そのチタンに適当な

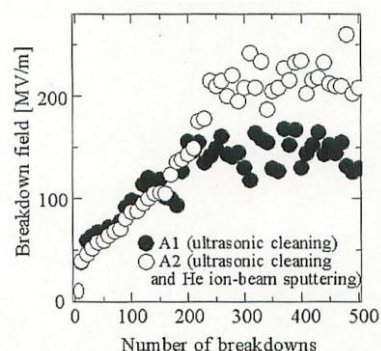


図10 500回絶縁破壊による真空中絶縁破壊電界の上昇(コンディショニング効果)と、*in situ* Heイオンビーム表面処理効果⁽¹¹⁾

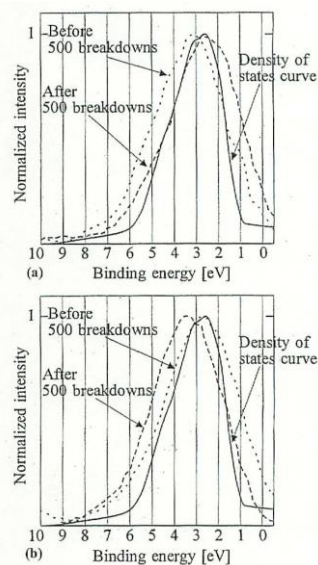


図11 XPSによる価電子帯のエネルギースペクトルと電子状態密度計算結果との比較⁽¹¹⁾。(a)は陽極、(b)は陰極である。

酸化処理を施すとガス放出速度を低減できるとする実験結果が報告されたので⁽¹⁵⁾, 酸化状態と真空中絶縁破壊特性との関係を調べる実験が行われた. 図12に酸化条件の違いと 500 回絶縁破壊試験前後のチタン電極表面状態変化が示されている⁽¹⁴⁾.

絶縁破壊試験前のスペクトルでは, MCP(メカノケミカルポリッシング)を施した電極を除き, いずれも C_{1s} と O_{1s} のピークが顕著であり, 特に C_{1s} のピークが極めて顕著であることが特徴的である. そして, 電極材料のチタンに起因するピークは非常に小さいことが分かる. また, MCP が施された電極では, 他の試料電極に比べて C_{1s} のピーク強度が低いものとなっている. 酸化処理が施されていない試料電極 A では, 自然酸化膜と汚染物に起因する O_{1s} および C_{1s} が主ピークとなっている. チタンは化学的に活性な材料であるので, 表面は容易に酸化され自然酸化膜が形成される. また, 融点が高い材料の精製過程では C の除去が難しく, 低融点材料に比較すると多量の C が含有されている場合が多い. 試料電極 A のスペクトルは, このような状況を反映していると言える. 酸化条件 400℃の試料電極 B では, 酸化処理のために O_{1s} のピークが顕著となり, C_{1s} のピーク強度が低下している. これは, 酸化処理により炭化水素系物質の汚染が除去されたことで C_{1s} のピーク強度が低下し, 酸化が進行したことで O_{1s} のピーク強度が増加したことを反映している. 試料電極 C では, C_{1s} が主ピークとなっている. 当初, 試料電極 B と同様のスペクトルで, O_{1s} のピーク強度が幾分少ないものになることが予想されたが, C_{1s} がメインピークとなっている. この電極の場合, 試料取り扱いの段階で何らかの炭化水素系物質が付着した可能性が考えられる. 試料電極 D では, 200℃酸化処理の後, MCP 処理が施されたため, 酸化被膜層および汚染層が除去され, それにより O_{1s} および C_{1s} のピーク強度が低下している. 絶縁破壊試験後のスペクトルでは, C_{1s} のピークが極めて小さくなり, 電極素材に起因する Ti_{2p} ならびに Ti_{2s} が明瞭になっている.

図12の絶縁破壊試験前のスペクトルが示す初期表面状態を有する電極を用いて行われた絶縁破壊試験の結果を図13に示す. 各酸化条件に対して,

(a)酸化処理なし, (b)450℃酸化処理, および(c)200℃酸化処理では, それぞれ3組の試料電極を, (d)MCP+200℃酸化処理では4組の試料電極を用意した.

まず, それぞれの酸化条件の下で比較すると, 酸化条件が同じであれば(酸化処理なし含む), いずれも絶縁破壊回数の増加と共に同様の絶縁破壊電界強度の上昇傾向を示すことが分かる. 各酸化条件毎に初回の絶縁破壊電界強度の平均値を求めると, (a)については 130MV/m, (b)126MV/m, (c)172MV/m, (d)160MV/m となり, 200℃での酸化条件((c), (d))の場合に, 他の酸化条件より良好な初回絶縁破壊電界強度が得られている. この酸化条件依存性は, 文献(15)の 200℃の酸化条件でガス放出速度が低くなる結果と対応している.

次に絶縁破壊電界強度の上昇が飽和した状態について見てみると, 総ての試料電極で 300MV/m 程度に達しており, 酸化条件の違いによる大きな差は見られない. しかし, 飽和に達するまでに必要な絶縁破壊回数は(d)の場合が最も少なく, 4組の試料の平均値を求めると 53 回となる. (b), (c)では, それぞれ 136 回, 203 回となり, MCP の効果が認められる.

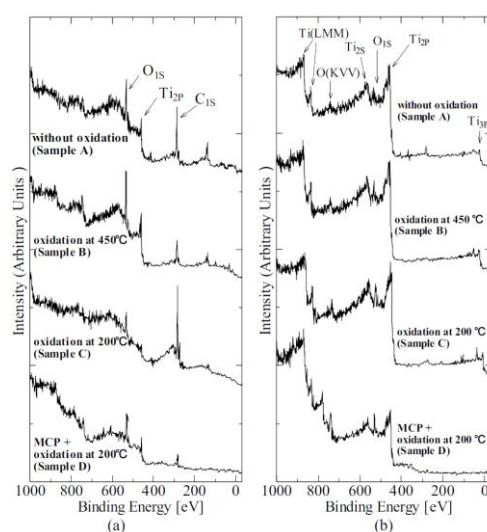


図12 チタン電極の XPS スペクトル⁽¹⁴⁾ (a) 絶縁破壊試験前 (b)500 回絶縁破壊後

6. 真空中絶縁耐力向上に向けた取り組みと今後の課題

チタンで得られた絶縁破壊電界強度の値を無酸素銅の場合と比較すると、チタンの方が初回の絶縁破壊電界がかなり高いことが分かる。一方、コンディショニング後の絶縁破壊電界強度は、チタンの方が高いが、図10に示されるように、適切な表面処理が施されれば無酸素銅でもコンディショニング後の破壊電界がかなり改善される可能性がある。これまでに、さまざまな表面処理を施した場合の絶縁破壊電界強度への影響が調べられて来ている。

コンディショニング後の絶縁破壊は、主に電界電子放出に起因している⁽¹⁶⁾。図11に示されたように、電界電子放出に影響を及ぼすと考えられる価電子帯の電子状態は、繰り返し絶縁破壊により微妙に変化する。表面過程に関する理論は、そのほとんどが電界が印加されていない場合のものである。今後、真空中の絶縁破壊現象を考える上で、高電界下での表面過程の理論⁽¹⁷⁾や、第一原理計算⁽¹⁸⁾による電子状態の計算が、電子変化と絶縁破壊電界強度との関係を把握するための強力な手段となることが期待される。

7. あとがき

絶縁破壊現象は、装置の性能・信頼性を直接的に左右するものであるが、通常は殆ど目に触れることが無いので注目されることは決して多くない。その中でも真空中の絶縁破壊はさらに特殊な環境下での現象であるので、一般の目に触れることは無いが、宇宙機器、加速器、電力用遮断器等では、本質的にそれら機器の性能・信頼性を決める要素である。本稿では、これまで本学で行われてきた研究の一部を紹介した。多少なりともこの分野に目を向けていただければ幸いである。

謝辞

本研究を行うに当たり、装置の開発・製作、試料電極の準備、実験の遂行、成果の発表等で数え切れない程の多数の方々のご協力をいただいた。深く謝意を表したい。

文献

- (1) 中野義映編，“大学課程高電圧工学”（改訂 2 版），p.27，オーム社，1995.
- (2) P. A. Chatterton, “A Theoretical Study of Field Emission Initiated Vacuum Breakdown”, Proc. Phys. Soc. London, Vol.88, pp.231-245, 1966.

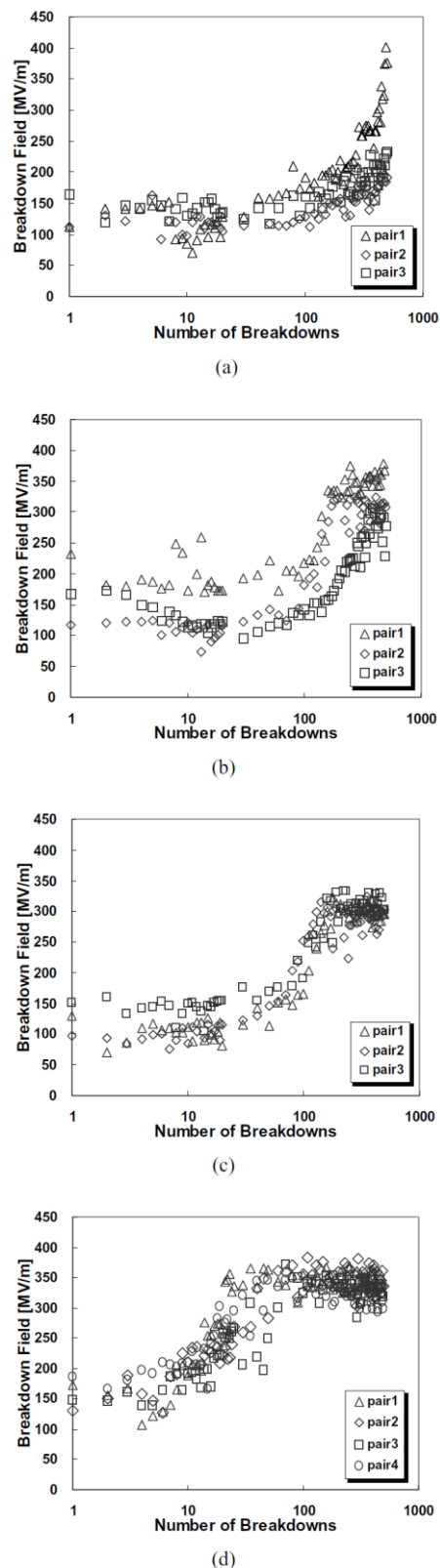


図13 チタン電極のコンディショニング特性⁽¹⁴⁾ (a) 酸化処理なし, (b) 450°C 酸化処理, (c) 200°C酸化処理, (d) メカノケミカルポリッシング(MCP) + 200°C酸化処理

- (3) L. Cranberg, "The Initiation of Electrical Breakdown in Vacuum", J. Appl. Phys., Vol.23, pp.518-522, 1952.
- (4) S. Flügge ed., R.H. Good and E. W. Müller, "Handbuch der Physik, Band21 Elecktronen-Emission", pp.176-231 Field Emission, Springer Verlag, Berlin, 1956.
- (5) D. Alpert, D. A. Lee, E. M. Lyman, and H. E. Tomaschke, "Initiation of Electrical Breakdown in Ultrahigh Vacuum", J. Vac. Sci. Technol., Vol.1, pp.35-50, 1964.
- (6) R. Latham, "High Voltage Vacuum Insulation (BASIC CONCEPTS AND TECHNOLOGICAL PRACTICE)", pp.128-154, Academic Press, London, 1995.
- (7) 日本化学会編, "化学総説 No.16 電子分光", pp.11-30, 学会出版センター, 1977.
- (8) 相原惇一, 井口洋夫, 里子允敏, 菅野 暁, 中村正年, 石井武比古, 原田義也, 関 一彦著, "電子の分光", pp.90-165, 共立化学ライブラリー16, 共立出版, 1978.
- (9) 文部省科学研究費補助金特定研究「原子過程科学の基礎」総括班(代表者:高柳和夫)編, 原子衝突ハンドブック 基礎篇(1980), 装置篇(1981), 技術篇(1982).
- (10) 南 茂夫編, "科学計測のための波形データ処理", CQ 出版社, 1986, ならびに同出版社刊行雑誌トランジスター技術(多数).
- (11) K. Ohira, A. Iwai, S. Kobayashi, and Y. Saito, "Parameters Influencing Breakdown Characteristics of Vacuum Gaps during Spark Conditioning", IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation (DEI), Vol.6, No.4, pp.455-459, 1999.
- (12) S. Kobayashi, "Recent Experiments on Vacuum Breakdown of Oxygen-free Copper Electrodes", IEEE Trans. DEI, Vol.4, No.6, pp.841-847, 1997.
- (13) 和光信也, "コンピュータで見る固体の中の電子", 講談社, pp.4-11, 130-138, 1992.
- (14) Y. Ito, Y. Yamano, S. Kobayashi, and Y. Saito, "Vacuum Electrical Breakdown Characteristics and Surface Condition of Ti Electrodes with Oxidation Conditions", IEEE Trans. DEI, Vol.13, No.1, pp.98-104, 2006.
- (15) 森本佳秀, 武村 厚, 室尾洋二, 魚田雅彦, 佐藤吉博, 齊藤芳男, "酸化処理を施したチタンのガス放出特性", 真空, Vol.45, p43-47, 2002.
- (16) 岩井明信, 大平恵一, 小林信一, 齊藤芳男, "真空中繰り返し絶縁破壊による無酸素銅電極の表面状態および絶縁破壊前駆電流特性の変化", 電気学会論文誌 A, Vol.119-A, No.2, pp.197-202, 1999.
- (17) 渡辺一之, "高電界下での表面過程", 表面科学, Vol.14, N0.1, pp.48-52, 1993.
- (18) 例えば, 森川良忠, "第一原理電子状態計算の時代(連載の巻頭言)", 表面科学, Vol.28, No.3, p.127, 2007.