

X線光電子分光法による 真空絶縁破壊前駆現象の研究

X-ray Photoelectron Study of Anode Surfaces bombarded with
Field-emitted Electrons in a Prebreakdown Vacuum Gap

工学部 電気工学科 小林 信一

Department of Electrical Engineering Shinichi Kobayashi

1. まえがき

電氣的な絶縁破壊は、絶縁媒体が導電状態となることにより生ずる。例えば、通常見られる空気中の火花放電は、初め電極間に確率的に存在していた電子により気体分子がイオン化され、強い電界の作用の下で次々にイオン化が進展し、遂には導電状態となって電極間を橋絡して生ずる。

それに対して、電極間を真空にすれば、電流のキャリアになり得る気体分子が初めから存在していないため、絶縁耐圧が上昇することが予想される。実際、絶縁破壊電圧は、気中の場合に比較して2～3倍に上昇する。しかしながら、それは、予想に比較して十分に高いものとはいえず、しかもギャップ長の増加と共に破壊電圧の上昇率が低下する傾向にある⁽¹⁾。

真空の高い絶縁能力は、加速器、各種分析器の性能限界及び大きさを決定する要因の一つでもあることから、実用的見地からもその絶縁破壊機構が広く研究されている。

真空の絶縁破壊現象は、電流のキャリアとなる粒子が電極表面から供給されることにその特徴があり、従って、電極表面状態が現象を決定的に支配する。そのため、電極表面状態の分析が現象解明に不可欠であり、ここに表面状態分析の必要性がある。

2. 真空絶縁破壊現象

真空の絶縁破壊は、もともと電極間にキャリアとなる気体分子等が存在しないため、電極から何らかの粒子が供給されて引き起こされる。真空中で電極間に高電圧を印加すると、強力な電界によ

り陰極から電子が放射されること(電界電子放射)が知られている⁽²⁾。多くの場合、この電子が絶縁破壊の第一の原因と考えられている⁽³⁾。

図2-1に、真空ギャップが絶縁破壊に到る段階の初期過程を模式的に示す。この図は、陰極から放射された電界放射電子が陽極に入射し、そこから各種の蒸気並びにイオンが放出されている過程を示している。電極間の空間においてこれらの発生蒸気並びにイオンの濃度がある閾値以上に達すると、その蒸気中に電子雪崩が発生し、絶縁破壊に到る。これが、陽極から発生する蒸気に起因する絶縁破壊機構⁽⁴⁾の概要である。

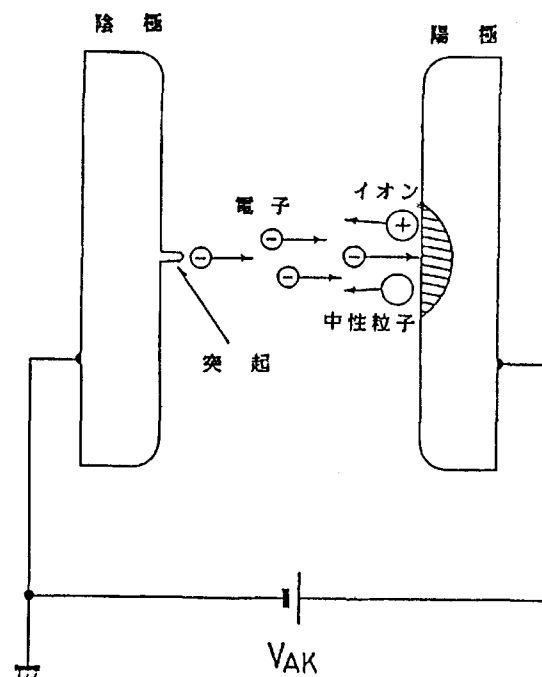


図2-1 真空絶縁破壊前駆現象モデル図

一方、陰極においては、放射電流密度の増大に伴い、ジュール加熱による電子放射点の温度上昇が生じ、陽極と同様に、吸着物の脱離、電極材料の蒸発が起こり、これらの濃度の増加により上述と同様の電子雪崩が生ずることがある。これが陰極に起因する絶縁破壊機構⁽⁴⁾の概要である。これらのどちらが絶縁破壊時に主要因となるかは、電極ギャップ長、電極表面状態等により左右される。

このように、真空の絶縁破壊は、陰極では電子放出特性に、また、陽極では、電子照射時のイオン放出特性により支配され、これらの特性は電極の表面状態で決定されるため、絶縁破壊に到る過程を解明するには、絶縁破壊直前の状態、即ち、前駆状態における電子放射特性並びにイオン放出特性と表面状態との関係を明らかにすることが必要である。

3. 実験手法

電極の表面状態は、周囲の環境に敏感に反応するため、真空中で実験を行った後大気中に取り出して分析器に装着したのでは、実際の現象が起きているときの表面状態を分析していることにはならない。そこで、実際の破壊前駆現象に対する測定と表面分析及び電極表面処理とが同一の真空容器中(In-situ)で行える必要がある。図3-1はこのような配慮のもとに開発された実験装置の概要を示している⁽⁶⁾。

中央に、試料電極を支持するマニピュレータがあり、試料電極を左側に向けて前駆状態における現象の測定を行う。そこでは、電圧電流特性、発生イオンの質量分析(スイッチング電極を用いた飛行時間法⁽⁷⁾による)及び発生キャリアのエネルギー分析を行う。試料電極は半球形状又は平行平板であり、電極ギャップ長は0.1mmである。

これに対し、右側では、電極表面処理及び表面分析を行う。表面処理は、Arイオンエッチングによる清浄化並びにO₂ガス導入による酸化である。必要に応じこれらの処理を使い分ける。電極表面分析にはX線光電子分光法(XPS又はESCA)を用いた。同図に示されるX線源、同心半球型エネルギー分析器によりXPS装置が形成されている。

ところで、XPSは、得られる情報は本研究に最適であるが、線源としてX線を用いるため入射線を絞ることができず、分析領域を局所化することが困難であることから、電子照射を受けた領域(約1mmφ)のような狭い領域を分析するのには甚だ不向きである。そこで、ここでは、分析領域を小さくする為にエネルギー分析器の入射スリットを小さくしてこれに対応した。その為必然的に感度が低下するが、これは測定時間を長くすることで補っている。現在のところ、測定時間が長くなることを除けば、特に支障は感じていない。

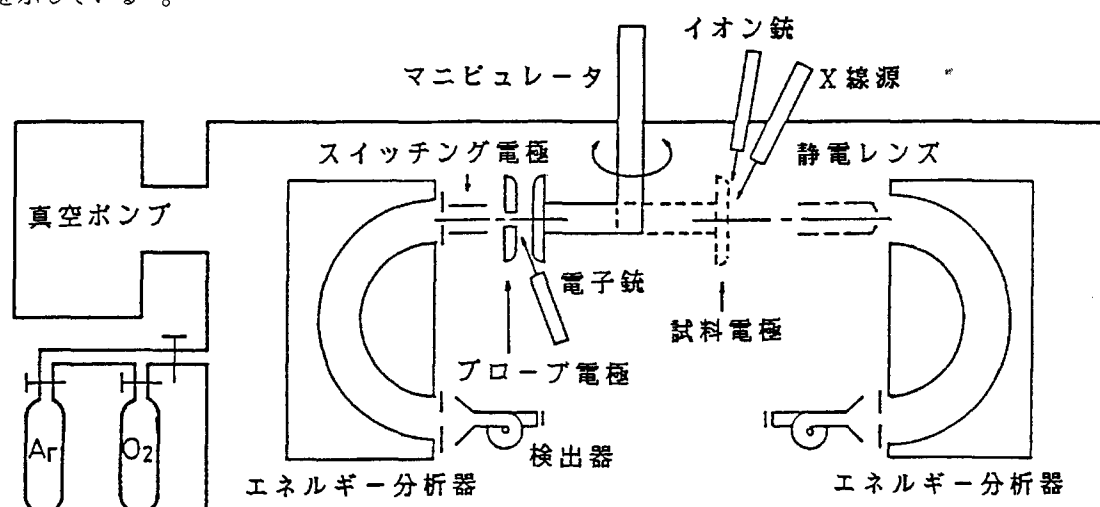


図3-1 実験装置概略図

実験装置はステンレス鋼製の真空容器に収め、ターボ分子ポンプにより粗引きの後、同ポンプとスパッタイオンポンプで排気しながらベーキング(60Hmin)を行い、スパッタイオンポンプとチタンゲッタポンプにより排気する。到達圧力としては 1×10^{-7} Pa (8×10^{-10} Torr) が得られている。

本実験装置は、複雑な操作、膨大なデータの収集及び長い実験時間を必要とするため、パーソナルコンピュータを用いることにより、実験装置の制御、データ収集及び処理を大幅に自動化している。言い換えると、パーソナルコンピュータの導入なしには、このような実験は殆ど不可能であったと言える。

4. 電極表面状態と電圧電流特性

4-1 電極表面状態

初めに、電極表面の代表的なXPSスペクトラムを図4-1に示す。電極材料はAlである。

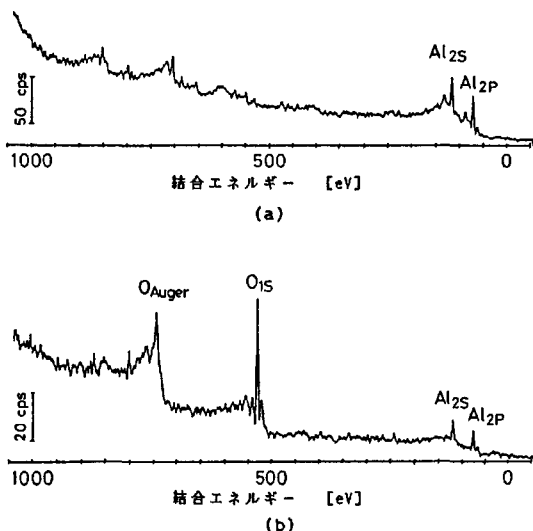


図4-1 真空容器内処理を施したAl電極のXPSスペクトル
(a) Arエッチング後 (b) 10分酸化後

同図(a)は、アルゴンイオンエッチングを施した直後の表面分析結果であり、表面が汚染されていることを示す炭化水素及び酸化物からのC, Oを認めることはできない。それに対して、(b)は酸化処理後の電極の表面分析結果であり、明瞭なO_{1s}のピークが認められ、十分な酸化がなされていることが分かる。

ところで、図4-2では、大気中表面処理の後真空容器に組み込み、通常の手順で超高真空まで排気した場合の電極表面状態を示した。これによれば、C_{1s}, O_{1s}のピークが認められることから、十分なベーキングの後超高真空まで排気しているにも拘らず、表面は汚染した状態のままであることが分かる。従って、真空中で表面が関与した研究を行う場合、真空中での表面処理を行わなければ、これら表面汚染物の影響を強く受けることに注意しなければならない。

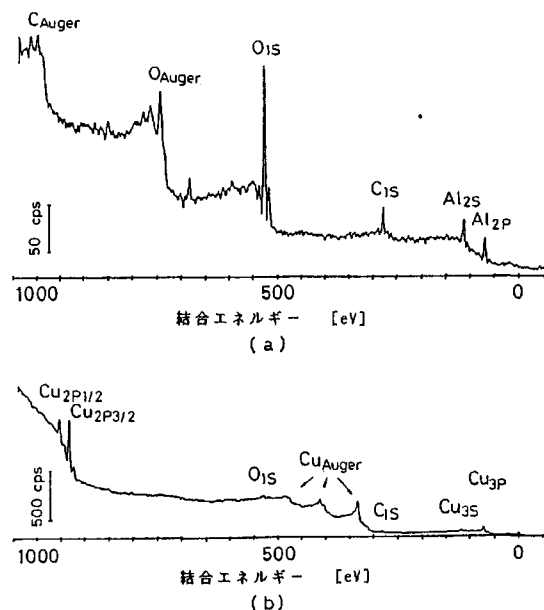


図4-2 大気中処理のみの電極のXPSスペクトル
(a) Al電極 (b) Cu電極

4-2 電圧電流特性

強電界が印加された場合に、陰極から放出される電子電流の電圧電流特性は、次の(1)式に示されるよく知られたFowler-Nordheim(F-N)式

$$J = AE^2 \exp(-B\phi^{3/2}/E) \quad (1)$$

により表すことができる⁽⁸⁾。ここで、J:電流密度、E:陰極電子放出点での電界強度、 ϕ :仕事関数であり、A, Bはほぼ定数ととることができる。(1)式を変形すると

$$\ln(J/E^2) = -B\phi^{3/2}/E + \ln A \quad (2)$$

が得られ、 $\log(J/E^2)$ を $1/E$ に対してプロットすれば右下がりの直線が得られる。これを、ファウラ

ープロット(F-Nプロット)と称している。しかし、実際はJ及びEを実験的に決定することは困難であるため、Jのかわりに全電界放射電流Iをとり、Eのかわりに $E = \beta E_{AV}$ (β :電界増倍係数, E_{AV} :平均電界)として $\log(I/E_{AV}^2)$ を $1/E_{AV}$ に対してプロットする。

絶縁破壊前駆状態にある真空ギャップでは、高電界が印加されており、電圧電流特性はF-N式に従うと考えることができる。図4-3は、電極表面状態による電圧電流特性の変化をF-Nプロットで表したものである。表面状態によりF-Nプロットの傾斜が変化することが分かる。ここで注目すべきことは、表面状態が変化しているのは陽極面であり、陰極面は同一の表面状態となっていると見なせることである。(1)式によれば、電界放射電子電流は陰極表面状態のみで規定され、陽極の状態には影響を受けないことになる。しかしながら、実験結果は陽極表面状態の影響を受けていることを示している⁽⁹⁾。

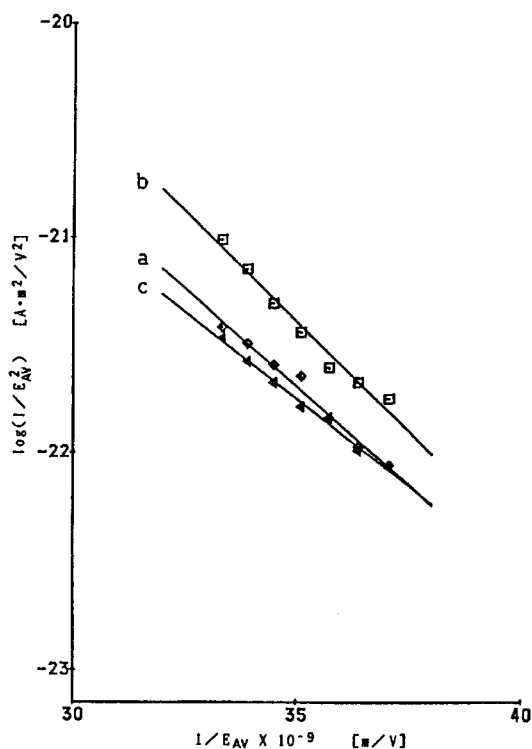


図4-3 陽極酸化条件によるF-Nプロットの変化(Al電極)
(a) 清浄表面 (b) 10分酸化 (c) 60分酸化

更に、図4-4では、長時間電圧を印加した場合の電流値の変化を示しているが、ここでも、電極材料と陽極表面状態によりその変化特性に大きな相違があることが認められる。

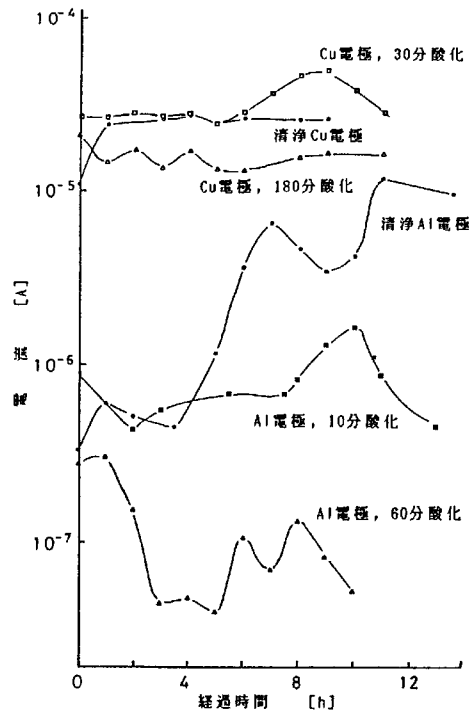


図4-4 電界放射電子電流の時間変化

このように、電界放射電流が陽極表面状態の影響を受ける原因としては、電子照射を受けている陽極面から吸着物が脱離し、それらが陰極に堆積して陰極の表面状態を変化させ、結果として電界放射電流を変化させていることが考えられる。図4-5は、図2-1の装置で、前駆状態にある電極間で発生しているイオンを陰極に設けたプローブ孔より取り出し飛行時間法により質量分析を行った結果である⁽⁹⁾。即ち、これは陰極に到達するイオンの種類を分析していることを意味する。この結果から、清浄陽極の場合には H_2O が、酸化陽極の場合には O が、陰極に堆積していると言える。

これらのイオンは、陽極表面で電子衝撃により発生していると考えられるが、電界放射電子電流の通電前後の陽極表面の状態変化を調べることに

より、更に明確となる。

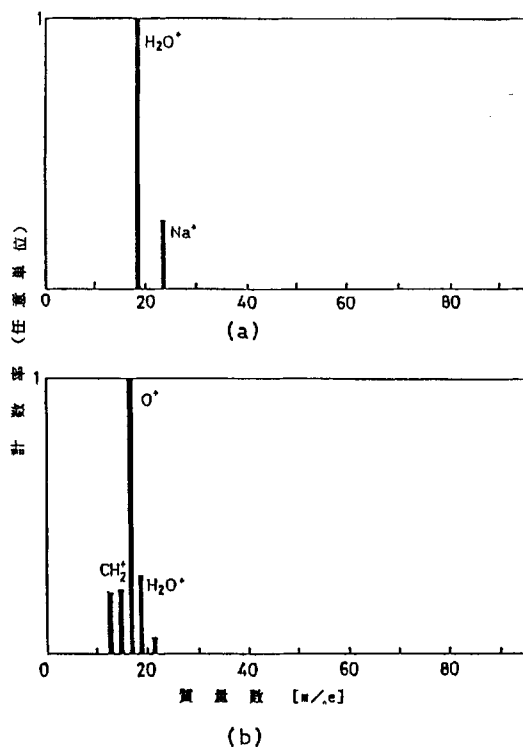


図4-5 前駆電流キャリアイオン成分の質量スペクトル
(a) 清浄Cu電極 (b) 180分酸化電極

4-3 電子照射面の表面状態変化

ここでは、酸化Cu、Al電極の場合について、電子電流通電前後の表面状態変化を述べよう。

Cuの酸化物としては、CuO、Cu₂Oが知られているが、表面に形成されているこれらの酸化物を判別するには、XPSが最適である。CuOが形成されている場合、Cu₂P_{1/2}、Cu₂P_{3/2}の準位が約1.2eVの化学シフトを起こすと共に、結合エネルギースケール上で主ピークから約8eV高い位置にサテライトピークを生ずるが、Cu₂Oの場合、化学シフトは小さく(0.5eV以下)、サテライトも生じないことが知られている⁽¹⁰⁾。この化学シフトの相違によりCuOとCu₂Oの区別が可能となる。

図4-6は、これらの準位付近のXPSスペクトラムを、酸化条件、電子電流通電前後の場合について示したものである。清浄電極の場合に比較しても明らかな化学シフト及び電子電流通電による

変化も認められず、CuOが形成されていると考えるのは困難である。尚、サテライトピークが認められるが、これは、清浄電極の場合にも見られることから、X線源の汚染等によるサテライトと考えられる。

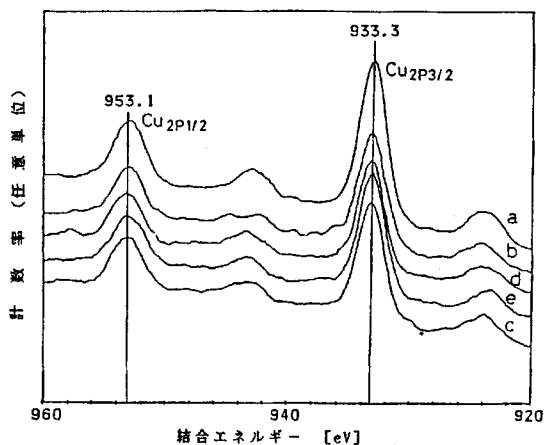


図4-6 Cu₂P_{1/2}、Cu₂P_{3/2} XPSスペクトル
(a) 清浄陽極面 (b) 30分酸化 電子電流通電前
(c) 30分酸化 通電後 (d) 180分酸化 通電前
(e) 180分酸化 通電後

一方、Cu₂Oの場合は、L₃M_{4,5}M_{4,5}遷移のオージェスペクトルにかなり大きな化学シフト(約2.8V)が生ずることが知られている⁽¹¹⁾。図4-7には、X線励起のCuオージェスペクトルを示している。

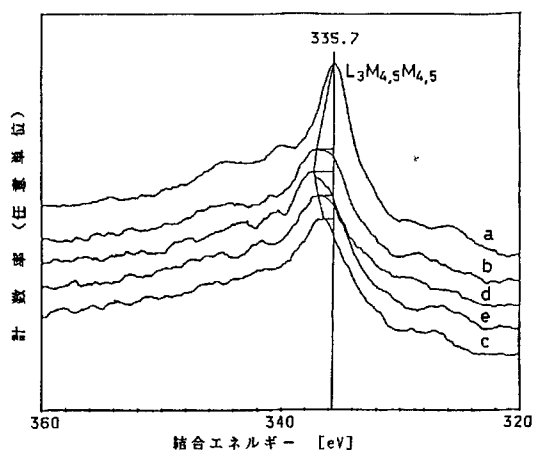


図4-7 Cu電極のX線励起LMMオージェスペクトル
パラメータは図4-7と同一

この図から、オージェピークの位置に明瞭な変化が現れることが認められる。即ち、清浄電極の場合の335.7eVから、酸化の程度に応じてピークが高

エネルギー側に移動し、それらのピークが電子電流通電により再び低エネルギー側に戻る事が分かる。これは、 Cu_2O の形成により化学シフトを生じたオージェピークと、下地となっているCu電極のオージェピークとの相対的な強度の変化により、見掛け上ピークの位置が変化することによるものと考えられる。

Al電極についても同様に電子電流通電による表面状態変化を測定した結果を図4-7に示す。電流通電前(a)は酸化物形成による化学シフトを生じたピークが主となっているが、通電後(b)ではピークが明瞭に二つに分かれていることが認められる。これについて波形分離操作を施すと、同図に示される滑らかな二つのピークを得ることができる。この二つのピークのエネルギー位置を調べると、低エネルギー側のそれは73.5eVであり、これは、純粋な Al_{2p} の値(74eV)にほぼ一致する。また、高エネルギー側のピークは76.2eVの点にあり、 Al_{2p} のピークとは2.7eVの相違があることから、酸化物の形成により化学シフトを起こしたAlのピークと見なされる⁽¹²⁾。

従って、図4-7, 8に見られる電子電流通電に伴うピーク位置の変化は、図4-5に示した陰極に到達するイオンの質量分析結果と併せて考えると、陽極に入射する電子により表面に形成されている Cu_2O , Al_2O_3 が分解、脱離したことによるものと見なすことができる。

これらの結果から、電子電流通電により、陽極表面からは明らかに吸着物の脱離が起こり、それらが陰極に堆積し陰極表面状態を変化させ、電子放射特性に影響を与えていることが結論づけられよう。この結論をより確固たるものにするためには、陰極表面の分析が必要であるが、電子放射点は非常に微小であることから、その位置を特定することは著しく困難であり、また、XPSではそのような微小点を分析することは不可能であることから、現在のところ、残念ながら断念せざるを得ない。

6. 耐電圧特性改善の手法

以上述べたように、真空絶縁破壊の前駆段階で

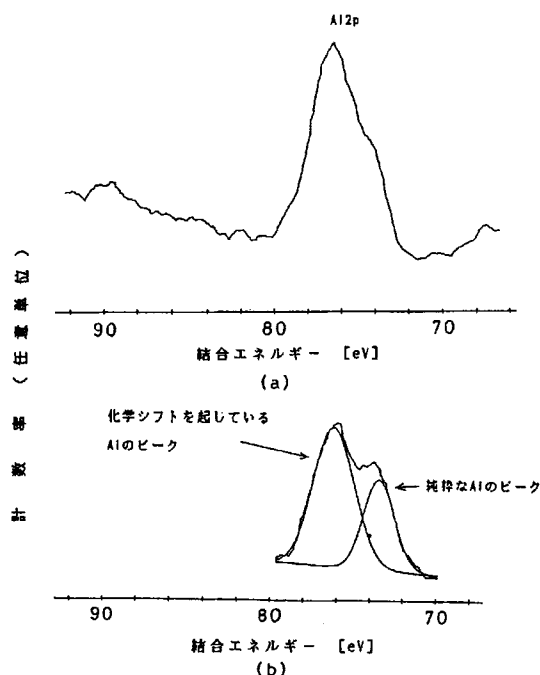


図4-8 Al電極のXPSスペクトル
(a) 電界放射電子電流通電前 (b) 通電後

は、電界放射電子電流が流れ陽極表面の吸着物が脱離する。絶縁破壊は、これらの脱離がきっかけとなり、それらが次第に増殖し、遂には電極材料が蒸発して発生する。従って、絶縁耐電圧を向上させるためには、電界電子放射を抑えること、電極表面からの脱離生成物を低減させること及び高融点の電極材料を用いることである。

電界電子放射を低減させるためには、仕事関数の大きい陰極材料を用いればよいが、図4-2で示したように、通常表面は炭化水素或いは酸化物で覆われているので、実際の仕事関数は、いわゆる金属の仕事関数とは必ずしも一致しない。従って、特性を明確にするには十分に電極表面を清浄にする必要がある。

脱離生成物の低減には、真空容器に装着する前の十分な清浄化と容器内での表面清浄化が不可欠である。特に容器内での表面清浄化は効果的であり、絶縁耐力の向上にかなりの効果があることが知られている⁽¹³⁾。しかしながら、一般に行われている容器内での表面清浄化操作は、放電により行われるため、表面が物理的に荒らされ、却って耐

電圧を低下させることにもなりかねず、最適の条件を決定することはなかなか容易なことではない。

高融点金属を電極に用いると耐電圧は向上するが、導電率、加工性の点で難があり高融点金属単体で用いられることは少ない。

これらの諸条件をある水準で満足させる為に合金電極が用いられるわけであるが、これまでに各種の合金電極が開発され、金属電極ではほぼ限界に近いところまで達していると考えられる。この壁を乗り越えるには、電極材料として金属のみならず他の物質をも考慮に入れて開発を行う必要があるものと考えられる。

7. あとがき

真空絶縁破壊現象の研究に、XPSを応用して得られた成果を述べた。本稿で述べたXPSデータの解析は、ごく初歩的なものであり、XPSが与えてくれている表面情報のごく一部を利用しているに過ぎない。今後、データ解析の進展と共に絶縁破壊に関する表面現象が明かとなり、高い絶縁耐力を有する電極材料の開発が可能になるものと期待される。本稿が、多少なりとも表面分析及び真空中の絶縁破壊現象の理解の一助となれば幸いである。

参考文献

- 1) Alpert D. et al.
J. Vac. Sci. Technol. **1**, 35 (1964)
- 2) Fowler R. H. et al.
Proc. Roy. Soc. **A119** 173 (1928)
- 3) Ratham R. V.
“High Voltage Vacuum Insulation,
The Physical Basis” (Academic Press) (1981)
- 4) Davies D. K. et al.
J. Appl. Phys. **42**, 3089 (1971)
- 5) Dyke W. P. et al.
Phys. Rev. **12**, 167 (1953)
- 6) 小林 他
表面科学, **7**, 142 (1986)
- 7) 鈴木 他
真 空, **29**, 495 (1986)
- 8) Chatterton P. A.
Proc. Phys. Soc. **88**, 231 (1966)
- 9) Kobayashi S. et al.
Trans. I. E. E. Japan **106**, 149 (1986)
- 10) Larson P. E.
J. Elect. Spec. and Relat. Phenom. **4**, 213 (1974)
- 11) Castle J. E. et al.
Proc. Roy. Soc. London A **339**, 49 (1974)
- 12) Tripathi K. C. et al.
Nature Physical Science **241**, 162 (1973)
- 13) 熊谷 他
“真空の物理と応用” 裳華房, (1970)