耐熱絶縁用セラミックスからの 電子、イオン放出について

正員 高橋英治 (日新電機) 非会員 緒方 潔 (日新電機)

正員 林 義紀 (日新電機) 正員 曾禰元隆 (武蔵工大)

Study of Electron and Ion Emission from Heated Ceramics

Eiji Takahashi, Member, Kiyoshi Ogata, Non-Member, Yoshinori Hayashi, Member,
(Nissin Electric Co., Ltd.) Mototaka Sone, Member (Musashi Institute of Technology)

Three kinds of ceramics (Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4) were heated up in a vacuum chamber. It was found, by using a micro channel plate (MCP), that electrons and positive ions were emitted from heated ceramics, and the current increased with increase of temperature. In order to analyze the elements of positive ions, a quadrupole mass filter was used. The elements of positive ions were related to additive materials of ceramics such as SiO_2 . Furthermore, Ag, Cu and Zn which are used as brazing materials were measured by the mass filter. It is found that additive materials and brazing materials in ceramics are ionized by heating up over 300°C , and these materials are emitted as positive ions. In use of ceramics as insulating materials under the condition in vacuum and high temperature, we should pay attention to electron and ion emissions from ceramics.

キーワード：セラミックス、熱電子放出、添加剤、熱分解

1. まえがき

絶縁材料としてのセラミックスは優れた絶縁性、耐熱性および緻密性などの理由により、有機材料では使用することのできなかつた真空や高温下などの特殊環境における使用が試みられている。たとえば核融合炉での電気絶縁材としての利用を始め⁽¹⁾、高速増殖炉用電磁ポンプのような 300°C 以上の高温に耐える絶縁システムとして、セラミックスの利用が期待されている⁽²⁾。このように高温下におけるセラミックスと真空とを組み合わせた新しい絶縁システムの実用面への適用が進められているが、その分野は比較的新しく体系化されていないのが現実である。

真空かつ高温の条件でセラミックスのような無機絶縁材料に要求される性能は、蒸気圧が低く、高温での電気絶縁性が高いことなどが挙げられる。真空工学の立場から、各種無機材料の蒸気圧特性およびガス放出特性がO'Hanlon⁽³⁾によってまとめられ、真空用絶縁材料としての利用の可否が検討されている。しかし、その他の無機絶縁材料の耐熱性評価に関する報告のほとんどが工業用材料としての機械的強度および熱膨張に関するものであり⁽⁴⁾⁽⁵⁾、高温下における具体的な電氣的絶縁特性に関する報告は少ない。その理由としてセラミックスは加工性に乏し

く、脆いという欠点を有し、また金属などの異種材料との接合が容易ではないことなどから、これらの技術的な問題点の克服に論点がおかれていた為であると考えられる。

一方、固体の加熱による電子やイオン等の荷電粒子放出は熱電子放出現象として知られている。特にタングステンや酸化物カソードからの熱電子は電子銃などの電子源として利用され、近年ではより放出輝度の高い含浸型カソードの開発が進んでいる⁽⁶⁾。

絶縁材料としてのセラミックスは結合力が強く、バンド理論における禁制帯の幅が数eVあるため、価電子帯の電子が熱電子として放出されることはない。またセラミックスは融点が高く、蒸気圧は非常に低い値を示す。従って耐熱絶縁材料として使用される温度領域では荷電粒子の放出は起き得ないと考えられる。しかし不純物による影響を考慮した場合、伝導帯近傍に誘起された不純物準位の影響により、温度上昇とともに半導体的特性を示し、やがては荷電粒子の放出が生じるものと予想される⁽⁷⁾。

現在実用下にあるセラミックスは、その製造過程において目的の性質を得るために、さまざまな添加剤や焼結助剤が使用されている。これらは多孔質構造を持つセラミックス中では不純物として結晶粒界に存在していると考えられる。また実用上、セラミックスと金属との接合面にはメ

タライジング加工が施されている。セラミックスを真空、高温下での絶縁材料としての特性評価を行う場合、添加剤やメタライジング加工を考慮に入れた複合材料としての検討を行う必要がある。

そこで本研究では高温、真空中で用いられるセラミックスの電気的絶縁評価の基礎研究として、現在実用レベルで使用されているセラミックスを試料として用い、当該試料からの荷電粒子放出現象について検討を行った。以下に詳細を報告する。

2. 実験装置および実験方法

〈2.1〉 試料 セラミックス中に含まれる添加剤や異種材料との接合界面の荷電粒子放出に及ぼす影響について考慮することから、本研究では市販されているセラミックスコーティング材（アロンセラミックス：東亜合成化学社製）を試料として用いた。これは無機ポリマに硬化剤が添加されたものであり、複雑な形状を持つ電磁巻線の絶縁材料としての使用が試みられているものである⁽⁸⁾。本論文では主成分の異なる2種類（ Al_2O_3 、 ZrO_2 ）のセラミックスコーティング材を用い、図1(a)に示すようなヒータを内蔵した試料電極を作成した（ Al_2O_3 電極、 ZrO_2 電極）。またメタライジング加工による影響を検討するため図1(b)に示すような先端部が Si_3N_4 で構成され、銀ろうによ

図1. 試料電極

Fig.1. Sample Electrodes

ってステンレス鋼（SUS）との接合が行われている試料を用いた（ Si_3N_4 電極）。これはディーゼルエンジン用のグローブプラグとして開発されたものであり（セラミックグローブプラグ：日本特殊陶業社製）、既に実用域で使用されている⁽⁹⁾。先端部内部にはタングステンヒータが内蔵されている。

〈2.2〉 装置 電流測定装置を図2に示す。真空チャンバの形状は内径152mm Φ 、長さ360mmの円筒形で、材質はSUSである。排気系にはロータリーポンプとターボ分子ポンプを用い、到達圧力は 1.3×10^{-5} Pa以下である。

下である。

電流測定にはXPS等の分析機器で既に電子の検出素子として用いられているマイクロチャンネルプレート（MCP：浜松ホトニクス社製F2221-21S）を用いた。本実験で用いたMCPは 1.2×10^7 の高利得を持ち、この出力を測定限界 10^{-14} Aのピコアンメータ（アドバンテスト社製）に入力することにより、 10^{-19} A領域の微小電流の測定が可能である。またMCPは各種イオンに対しても増幅が可能であり、その増幅率は電子に対する値と同様となっている⁽¹⁰⁾。

〈2.3〉 実験方法 試料に内蔵されたヒータによって最大800℃の加熱が可能となっている。電流測定の前処理として、同チャンバ内において700℃、0.5時間の予備加熱を行い、試料のガス出しを行う。

試料から放出される荷電粒子はMCPにより増幅されピコアンメータによって電流として計測される。このとき荷電粒子の収集効率を上げるため、試料電極とMCPとの間にメッシュ電極（線径0.03mm、線間、0.3mmのタングステンに金メッキを施したメッシュ）を挿入する。試料電極に電圧を印加することで、試料電極－メッシュ電極間には電位差（加速電圧）が生じ、加速電圧の極性を可変させることで電子と正イオンの分離計測が可能である。また試料電極－メッシュ電極間距離は電界放出現象をさけるため10mmとした。

① VACUUM PUMP ② POWER SUPPLY FOR MCP
③ PICO AMMETER ④ CATHODE ⑤ MESH ANODE
⑥ MCP ⑦ 2ch PEN RECORDER ⑧ DC POWER SUPPLY
⑨ POWER SUPPLY FOR HEATER

図2. 実験装置

Fig.2. Experimental apparatus

3. 実験結果及び検討

〈3.1〉 各種セラミックからの荷電粒子放出の測定 試料電極から放出される荷電粒子を測定するにあたり、試料電極－メッシュ電極間に十分な加速電圧を印加する必要がある。またこのとき電界放出や空間電荷効果による計測誤差

(a) 正イオン

(b) 電子、負イオン

図3 加速電圧-荷電粒子数特性

Fig.3. Acceleration voltage vs. emission current

がないことを確認しなければならない。

図3(a)(b)に試料から放出された荷電粒子の測定例として Si_3N_4 電極の測定結果を示す。同図(a)は正イオン、図(b)は電子、負イオンの加速電圧に対する荷電粒子数の変化を示し、試料温度をパラメータとしている。また両図とも加速電圧は直流電源により印加されている。ここで本実験での温度領域で生じる電離現象は1価のイオンのみが生成されるものと予想される。このため正イオンの荷電粒子数は正イオン電流を素電荷量($1.602 \times 10^{-19} \text{C}$)で除した値である。

同図(a)において、室温から200°Cの温度範囲では、MCP出力のバックグラウンドを示す暗流が計測され、荷電粒子の放出は生じていない。しかし310°Cでは加速電圧の増大とともに電流の急激な増加を示し、3kV以上の加

速電圧域において、ほぼ一定となる。このような加速電圧に対する電流の飽和は、各温度で観測され、またその飽和量は温度上昇に伴い増加する傾向にある。すなわち加速電圧の増大に伴い、荷電粒子の収集効率が飽和し、310°Cにおいては $2 \times 10^{-16} \text{A}$ (1.248 個/sec) の荷電粒子が試料電極から放出されていることになる。加速電圧は正イオンに対して印加されていることから、計測された荷電粒子は正イオンであることが妥当である。またこの正イオンの放出量は温度とともに増加することが判る。

一方、(b)図において室温から200°Cの温度範囲では荷電粒子の放出は生じていない。しかし450°C以上の温度領域では、加速電圧の増大とともに電流は増加し、また温度上昇に伴い同一加速電圧における電流値は増加する傾向にある。測定された荷電粒子は負極性であることから、電子もしくは負イオンであると予想される。

ここで加速電圧増大に伴う負極性荷電粒子の増加特性および同一温度での放出数は、正イオンの特性と比較して明らかに異なっている。そこで交流電源による加速電圧を印可し、測定電流の時間的変化について検討を行った。このとき加速電圧の周波数を50Hzから900Hzまで変化させ、オシロスコープによりMCPの出力電流の変化を観測した。

図4(a)(b)は交流電圧波形とMCPの出力波形を示したものであり、代表例として Si_3N_4 電極の測定結果を示す。なお(a)900Hz、(b)50Hzである。同図(a)において交流電圧の正位相では全位相においてほぼ一定の電流が観測され、 $1 \times 10^{-13} \text{A}$ ($6 \times 10^5 \text{ 個/sec}$) の正イオンが放出されている。また負位相においてもほぼ同じ電流が観測される。一方、(b)図では正位相において観測される正イオンは(a)図と同等量であるものの、負位相で観測される電流は、時間経過とともに減少することが確認される。

各周波数で観測される正イオン電流値および負位相において観測される最少電流値の変化を図5に示す。500Hz以上の周波数では正イオンと電子、負イオンの電流値はほぼ等しいものの、低周波数になるほど電子、負イオン電流は低下することが判る。

このように電子もしくは負イオンの負極性荷電粒子のみが周波数依存性を示す理由として以下のことが考えられる。すなわち、負位相における正イオンの挙動について考察すると、正イオンは試料表面もしくは試料近傍に蓄積され、空間電荷として振る舞うことが予想される。このとき放出される負極性荷電粒子は正イオン空間電荷によって再結合され、荷電粒子としての放出量は減少する。一方、正位相においても負極性荷電粒子は空間電荷を形成するものと予想されるが、負極性荷電粒子を電子であると仮定すると、質量の小さな電子は試料中へ容易に取り込まれ、空間電荷量は少ないものと予想される。したがって、低周波領域もしくは直流電圧印加時では電子放出量は見かけ

(a) 900Hz

(b) 50Hz

図4 交流加速電圧印加時の MCP 出力波形

Fig.4. Output of MCP with AC acceleration voltage

図5 測定電流の加速電圧周波数依存性

Fig.5. Dependence of emission current on frequency of acceleration voltage

上、正イオンよりも少なくなってしまう。また負イオンの生成確率は非常に低いことから、負極性荷電粒子は電子であるとするのが妥当であろう。つまり、試料からは同等量の正イオンと電子が放出されているものと予想される。なお、荷電粒子の生成機構については次章にて考察を行う。

〈3.2〉 荷電粒子放出の温度依存性 前節では加熱されたセラミックスから放出される荷電粒子の測定を行い、その結果、温度とともに増加する電子及び正イオンの放出が観測された。しかし、セラミックスからの荷電粒子放出の各温度での絶対的な量について言及した例は少なく、その温度依存性を検討することは、放出形態を知る上でも重要となる。そこで本節では、前節で明らかとなったセラミックスからの荷電粒子について、各温度における放出数の測定を行う。

図6 荷電粒子放出の温度依存性

Fig.6. Thermal dependence of emission current

各種セラミックスから放出される荷電粒子数の温度に対する変化を図6に示す。同図において室温から200°Cの温度範囲ではMCPの暗流であり、荷電粒子の放出は生じていない。Si₃N₄電極では200°C付近から荷電粒子の放出が開始され、温度上昇とともに放出数は更に増加する。その数は600°Cにおいて10⁷個/secになる。またAl₂O₃電極およびZrO₂電極では約300°Cから放出が開始され、Si₃N₄電極と同様に温度上昇とともに放出数は増加する。600°Cにおける放出数はいずれの電極においてもほぼ同数の10⁷個/secとなり、セラミックス成分の差異による荷電粒子放出特性に大きな違いは見られない。

このように、いずれのセラミックスにおいても荷電粒子の放出は200~300°Cの温度から開始され、温度上昇に伴い放出数は増加する。その放出数は温度に対し一義的に決定されていることから、セラミックスからの荷電粒子の放出は、熱電子放出現象に代表されるような、熱的励起現象であるといえる。

一般に、不純物を含む絶縁材料では、熱的励起によるキ

キャリアの発生により、温度上昇とともに半導体的性質を示す。測定結果に見られたような荷電粒子の放出が、不純物の励起に起因する場合、各セラミックスの放出特性に大きな差異が見られないことから、試料中に含まれる共通の不純物成分が関与していることが予想される。

4. 放出物質に関する検討

セラミックスからの荷電粒子放出は高温、高真空絶縁システムにおける絶縁性能の劣化に直結するため、その放出原因を把握する必要がある。そこで本章では荷電粒子の活性化エネルギーおよび正イオン成分の測定により、荷電粒子の放出源に関する検討を行う。

〈4.1〉 荷電粒子放出の活性化エネルギー 一般に熱エネルギーによる荷電粒子放出では Richardson-Dushman の式に見られるように、試料温度と仕事関数 ϕ により放出数が決定され、 ϕ の異なる材料では温度特性が大きく異なる。そこで放出源の活性化エネルギーを算出するため、半導体からの荷電粒子放出を考慮した Richardson プロットを図 7 に示す。仕事関数 ϕ は同図における直線の傾きとして算出され、その結果、 Si_3N_4 電極は 1.07 eV、 Al_2O_3 電極、 ZrO_2 電極はともに 2.61 eV となった。

図 7 リチャードソンプロット

Fig.7. Richardson plot

Fomenko によって報告されている Al_2O_3 、 ZrO_2 の仕事関数はそれぞれ 4.7 eV、3.1 eV となっている⁽¹¹⁾。本実験で得られた Al_2O_3 電極、 ZrO_2 電極の仕事関数がこれらの値より低く、しかも両者とも同じ値を示していることから、荷電粒子の放出源は両者に共通に含まれる添加剤や不純物などの成分であることが判る。また Si_3N_4 電極ではさらに仕事関数の低い成分により荷電粒子の放出が行われていると考えられる。

一般にバルクセラミックスの焼結にはエンスタタイトなどの珪酸塩が粒子間隙を移動することにより緻密化される⁽¹²⁾。また珪酸塩の仕事関数が 1.73–2.69 eV であり、

実験値と比較的近いことを考慮すると、荷電粒子の放出源はセラミックス内の珪酸塩であると解釈するのが妥当であろう。

〈4.2〉 マスフィルターによる正イオンの計測と放出物質の決定 放出された電子および正イオンは放出源のイオン化を伴った蒸発と考えられる。そこで本節では、試料から放出される正イオンを対象にして四重極型質量分析計 (AQA360: アネルバ社製) による計測を行った。

質量分析結果の代表例として Si_3N_4 電極の測定結果を図 8 に示す。同図のスペクトルは各温度でのイオン電流を示し、各粒子の存在の大小を示している。なお、質量分析計は正イオンを対象とするため、装置の輸送電圧を通常 80 eV のところ 10 eV に設定することで中性ガスに対する感度を低くし、正イオンの測定感度を高めた。

図 8 Si_3N_4 電極の正イオン質量スペクトル

Fig.8. Mass spectrum of Si_3N_4 electrode

同図において室温では水分子を示す質量 18 以外のスペクトルは観測されていない。またこれは温度上昇に対してその量が変化しないことから、真空チャンパ内に残存する水分であることが判る。一方、室温では観測されなかった質量 107, 121, 135 amu のスペクトルが 700°C で観測され、それらのスペクトル強度は温度の上昇に伴い増加する。また他のセラミックスにおいても温度上昇とともに増加するスペクトルが観測された。

各セラミックスから観測されたスペクトルの質量数および類推される元素を表 1 に示す。同表から、 Al_2O_3 電極および ZrO_2 電極からは SiO_3 が最も多く放出され、また Si_3N_4 電極では Si_2O_4 が多く放出されていることが判る。このようにいずれの試料からも珪酸塩の放出が確認され、

荷電粒子の放出は試料中に含有される珪酸塩に起因することが明らかとなった。また Si_3N_4 電極では珪酸塩に加え Cu, Ag, Zn などの金属元素が確認されている。これらの成分は金属とセラミックスの接合に使用されるろう付け剤である⁽¹³⁾。

表1 質量分析結果

Table1. Result of mass analysis

Si_3N_4 電極			$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2$ 電極		
Mass	元素	Current(800℃)	Mass	元素	Current(650℃)
(amu)		($\times 10^{-11}[\text{A}]$)	(amu)		($\times 10^{-11}[\text{A}]$)
63	Cu	11	28	Si	1.9
65	Zn	6.2	44	SiO	1.7
93	SiO_4	0.8	61	SiO_2	2.2
107	Ag	8.3	77	SiO_3	3.5
121	Si_2O_4	13.1			
135	Si_2O_6	5.5			

このようにセラミックスからの電子、イオンの放出は試料中に含有される珪酸塩やろう付け成分に起因する。これらの珪酸塩は Al_2O_3 電極および ZrO_2 電極の場合、コーティング剤としての性質を得るために添加されているシロキサン結合が形成するものであり、 Si_3N_4 電極では焼結助剤または焼結時に珪素との反応により形成されるエンスタタイトであると予想される。

一般に、添加剤や不純物は多孔質構造を有するセラミックス内部において結晶粒界に析出され、また加熱による溶融、変態、再結晶などの変化は結晶粒界から開始される⁽¹⁴⁾。したがってセラミックスからの荷電粒子放出は以下のように考えられる。

すなわち、試料中の結晶粒界に存在する珪酸塩は 200-300℃の温度から徐々に溶融が開始され、表面層に拡散される。珪酸塩の仕事関数が 1.73-2.69 eV であることから、電子は表面層の珪酸塩から容易に放出される。そして珪酸塩は電子を放出するとともに正イオンとして蒸発するものと考えられる。また Cu, Ag, Zn などのろう付け剤は接着温度が 500-700℃であるため、その温度付近において溶融が開始される。溶融したろう付け材は試料表面において電気双極子を形成し、その仕事関数の低減効果により熱電子が放出されるものと推測される。

以上から、金属との接合面を考慮した複合体としてセラミックスを扱う場合、焼結助剤の珪酸塩や接合面におけるろう付け材の影響により電子、イオンの放出が行われることが明らかとなった。

セラミックスは単独で使用する場合よりも、金属などの異種材料との組み合わせにより接合体、複合材料あるいはシステムとしてそれらの特徴を生かしている場合が多い。しかしながら、高温下における絶縁材料としてセラミックスを用いる場合、セラミックスの焼結助剤や異種材料との接合部分からの荷電粒子の放出により、絶縁耐圧が大きく低下する可能性がある。

近年、核融合炉の絶縁壁や回転機などの電機機器に代表されるように、小型・軽量化、使用条件の過酷化に伴う絶縁性能の向上が望まれ、セラミックスなどの無機絶縁材料がなくなるところが大きい。従ってセラミックスの焼結技術および接合技術の向上は工学的に非常に大きな意義を持ち、その改善が望まれる。

5. まとめ

本論文では加熱されたセラミックスから放出される荷電粒子を測定し、その放出量および放出過程について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{ZrO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4$ セラミックスを真空中にて加熱したところ電子とイオンの放出が観測され、放出量は温度上昇とともに増加する。
- (2) 荷電粒子の放出量はセラミックス成分によらず、いずれの場合も同等量であった。
- (3) 質量分析計による測定の結果、放出された正イオンはセラミックス中の珪酸塩やろう付け材の蒸発に起因する現象であることが明らかとなった。

(平成 10 年 5 月 25 日受付、平成 10 年 12 月 28 日再受付)

文 献

- (1) 福富：「核融合炉第 1 壁の低原子番号材料被覆」、日本原子力学会誌, 23, 9, p638 (1981)
- (2) 中崎：「高速増殖炉用電磁ポンプ」, 東芝レビュー, 43, 589 (1988)
- (3) Jhon F. O'Hanlon : "A User's guide to Vacuum Technology" Jhon Willy & Sons, Inc. (1980)
- (4) 三井, 高田：「アルミナ長繊維の耐熱性評価」, 電学論 A, 112, 1, 74 (1992)
- (5) G.C. Zguris : "Thermal Aging of Inorganic Insulation", Electrical Insulation, 2, 2, 12(1986)
- (6) 遠藤, 佐々木, 中川：「CRT 用含浸型カソード」, テレビジョン学会技術報告, 14, 4 p7-12, (1990)
- (7) 例えば犬石, 浜川, 白藤：「半導体物性」, 朝倉書店 (1987)
- (8) 浜野：「ファインセラミックスハンドブック」, 朝倉書店 (1984)
- (9) 中原, 高見：「ディーゼルエンジンの始動補助装置」, 内燃機関, 31, 394, 72 (1992)
- (10) MCP アッセンブリ技術資料、(浜松ホトニクス、1991)
- (11) W.S. Fomenko：「電子放出特性便覧」日ソ通信社 (1970)
- (12) 橋本, 浜野：「セラミックスの基礎」, 共立出版 (1975)
- (13) 高塩, 平山, 山本：「セラミックス接合とハイテクロウ付け」美巧社 (1987)

(14) W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann: "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, Inc. (1975)

高橋 英治 (正員) 1969年7月28日生まれ。1992年3月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。1994年3月同大学大学院工学研究科修士過程修了。同年日新電機(株)入社。主として、放電現象および薄膜形成処理技術に関する研究に従事。IEEE 会員、表面技術協会会員。

緒方 潔 (非会員) 1954年4月3日生まれ。1978年3月武蔵工業大学工学部電気電子工学科卒業。1984年3月同大学大学院工学研究科修士課程修了。同年日新電機(株)入社。工学博士。主として、放電現象および薄膜形成処理技術に関する研究に従事。応用物理学会会員。

林 義記 (正員) 1947年10月14日生まれ。1970年3月武蔵工業大学工学部電気工学科卒業。同年日新電機(株)入社。主として、高圧コンデンサ及び誘電体の研究開発、予測保全技術開発に従事。現在調相システム事業部部長。

曾禰 元隆 (正員) 1942年1月12日生まれ。1968年3月武蔵工業大学大学院電気工学専攻修士課程修了。65年4月同大学電気電子工学科勤務。91年4月同教授、現在に至る。この間、84年アメリカ・クラークソン大学に客員研究員として一年間赴任。工学博士。主として、有機絶縁材料の絶縁破壊機構および気中放電現象に関する研究に従事。82年電気学会論文賞受賞。IEEE 会員、電気情報通信学会会員。