真空ギャップの絶縁破壊特性に及ぼす酸化の影響と真空加熱処理による表面の清浄効果

正員 塩 入 哲 (東 芝)
 正員 村 瀬 洋 (東 芝)
 正員 大 川 幹 夫 (東 芝)
 正員 大 島 巖 (東 芝)
 正員 柳 父 悟 (東 芝)

Influence of Electrode Surface Oxidation on Breakdown Characteristics and Cleaning Effect by Heating Treatment in Vacuum

Tetsu Shioiri, Member, Hiroshi Murase, Member, Mikio Okawa, Member, Iwao Oshima, Member, Satoru Yanabu, Member (Toshiba Corporation)

An experiment is carried out to investigate the influence of electrode surface oxidation on the vacuum breakdown characteristics, and the cleaning effect of heating treatments. An X-ray photoelectron spectroscopy is used to analyze the change of gas absorption on the electrode surface with the heating treatments. This analysis aims at identifying cleaning effect on a copper electrode surface.

With an increase adsorbed gas, the breakdown voltage decreases. With an increase on the temperature of heating treatments, the adsorbed gas is likely to be removed and the breakdown voltage increases. The oxidation degree of copper surface (Cu_2O , CuO) is strongly dependent on the exposure time to the air. With an increase in the temperature of the heating treatment, the copper becomes more deoxidized. This indicates that the heating treatment in vacuum provides substantial cleaning effects on the electrode surface.

キーワード：真空ギャップ，絶縁破壊特性，真空加熱処理，酸化，XPS

1. ま え が き

高真空を絶縁・消弧媒体とした真空遮断器用真空バルブの研究開発においては、電極材料およびその表面状態がキーポイントとなる⁽¹⁾⁽²⁾。これは、真空中の絶縁破壊現象が電極表面の凸凹，付着物，酸化物などの表面状態に著しく影響を受けるためである。これらの要因による影響を特徴的に表している現象として、破壊を繰返すたびに破壊電圧が向上するという“コンディショニング効果”があげられる。これは、破壊を繰返すことによって電極表面の付着物や酸化物が除去され、破壊電圧を安定化させ、表面を清浄化させる方法

として用いられる。しかし、コンディショニング時の条件や電極材料によっては、逆に電極表面の荒れをまねくという欠点もある⁽³⁾。このため、このようなコンディショニングのほかに電極表面を清浄化させる方法として、真空中での加熱処理が従来からよく用いられている。

例えば、杉野らはX線光電子分光分析装置を用いて、加熱処理後の電極表面を直接分析し、加熱処理の最適条件を報告している⁽⁴⁾。しかしながら、加熱処理による電極表面の吸着ガスの物理・化学状態の詳細な変化についての報告は少ない。

また、Chattertonらは、酸化した電極に高電圧を

印加することにより吸着ガスの脱離とイオン化によって発生する Microdischarge について理論的に検討している⁽⁵⁾。しかしながら、実用的に重要となる酸化の程度と絶縁性能との関係についての報告は少なく、前述した電極表面の清浄化処理として知られる真空加熱処理が、絶縁性能に与える効果についても明らかにされていないのが現状である。

そこで著者らは、電極表面の酸化の程度と破壊電圧の関係、真空加熱処理の温度と破壊電圧の関係について調査した。更に、X線光電子分光分析装置を用いて、酸化の程度が異なる場合の真空加熱処理による酸化物の物理・化学状態の変化を分析し、真空加熱処理による銅電極表面の清浄効果について明らかにすることを試みた。

その結果、吸着ガス量が多いほど破壊電圧は低下し、また真空加熱処理の温度が高くなるほど、破壊電圧も高くなることが明らかになった。これは、真空加熱処理の温度が高いほど、電極表面の銅系酸化物 (Cu_2O , CuO) が除去されるためであると考えられ、真空加熱処理による銅電極表面の清浄効果を明らかにした。

2. 実験方法

〈2・1〉 破壊電圧および前駆破壊電流の測定

実験に用いた電極は高純度無酸素銅 (Cu : 99.99% 以上 O_2 : 10 ppm 以下) からなる直径 80 mm の平行平板電極である。電極間のギャップの長さは 2 mm である。破壊電圧および前駆破壊電流の測定は、図 1 (a) に示す実験手順で行った。まず、電極を取付けたチャンバ内の圧力が 10^{-4} Pa になるまで真空引きを行い、次にチャンバを電気炉内に収納して、 400°C で 20 時間の加熱処理を行った。コンディショニングは、

交流電圧で 5 分程度行い、十分に破壊電圧を高くしてから大気放置前の破壊電圧 V_{b1} および前駆破壊電流 I_{e1} を測定した。破壊電圧と前駆破壊電流の測定は図 2 に示す測定回路で行った。印加電圧は、 $170/1,200 \mu\text{s}$ のインパルス波形を用いた。破壊電圧の測定は、昇降法により 50% 破壊電圧を求めた。

次に、チャンバ内にリーク弁を通して空気を導入し、大気圧の状態で放置し、この放置時間を変えて実験を行った。放置状態は、温度が 20°C 前後で、湿度を変えて行った。その後、更に 10^{-4} Pa 以下になるまで真空引きを行ってから、破壊電圧 V_{b2} と前駆破壊電流 I_{e2} を測定し、大気放置前の V_{b1} および I_{e1} と比較した。その後、 200°C および 400°C で 20 時間の真空加熱処理を行い、破壊電圧 V_{b3} を測定し、大気放置前の V_{b1} と比較した。

〈2・2〉 分析方法 表面分析は、数 Å 以下の表面の状態の分析が可能な X 線光電子分光分析装置 (XPS と略記、KRATOS 社製 XSAM-800) を用いた。この XPS は、サンプルの加熱処理と表面分析を同一容器内で行えるため、加熱処理後のサンプルを大気にさらすことなく表面分析を行うことができる。

表面分析の手順を図 1 (b) に示す。まず、清浄な銅表面を得るためにサンプルを鏡面研磨 (ダイヤモンド $1 \mu\text{m}$) し、真空中でサンプル表面をアルゴンスパッタによるクリーニング処理を行った。更に、 600°C で 2 時間の加熱処理を行って、サンプル表面が十分に清浄化されたことを XPS により確認した。その後サンプルを大気中に 2 時間放置し、表面分析を行った。

図 1 実験手順
Fig. 1. Experimental procedures.

図 2 破壊電圧および前駆破壊電流の測定回路

Fig. 2. Circuit for measuring breakdown voltages and prebreakdown currents.

表 1 測定したスペクトル
Table 1. Measurement spectrum.

測定元素	測定スペクトル	測定領域 (eV)
Cu	Cu 2p 光電子スペクトル	925~975
	Cu LMM オージェ電子スペクトル	906.5~926.5
C	C 1s 光電子スペクトル	280~292
O	O 1s 光電子スペクトル	526~538

また、放置時間が 20 日の場合についても表面分析を行い、2 時間の場合と分析結果を比較した。ただし、放置時の相対湿度を 100, 200, 300, 400, 600°C の順に温度の低いほうから行った。各温度での加熱処理時間は 2 時間であり、一連の測定は同一サンプルで行った。

XPS で測定したスペクトルは、表 1 に示すように Cu 2p, O 1s, C 1s 光電子スペクトルと Cu LMM オージェスペクトルである。

3. 絶縁破壊特性に及ぼす吸着ガスの影響と真空加熱処理の効果

〈3・1〉 大気への放置による前駆破壊電流の変化

図 3 は大気への放置前後の印加電圧 V と前駆破壊電流 I_e を比較したものである。大気中に 2 分間放置しただけでも前駆破壊電流は、大きく減少している。これは、大気へ放置したことによって電極表面へ大気の気体分子が吸着し、前駆破壊電流が変化したものと考えられる。一般に真空ギャップの前駆破壊電流 I_e は次式のような Fowler-Nordheim の式で表される⁽⁶⁾。

$$I_e = \frac{1.54 \times 10^{-6} (\beta E)^2 \times A}{\phi} \times \exp \left\{ \frac{-6.83 \times 10^7 \times \phi^{3/2}}{\beta E} \right\} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 E : 印加電圧 V をギャップ d で割った平均電界、 β : 電界強化係数、 ϕ : 電極の仕事関数、 A : 電界放射面積

電極が大気への放置時間内に気体分子を吸着したことによって、(1) 式の β や A は変化せず、仕事関数 ϕ のみが変化したものと仮定して、仕事関数 ϕ の変化を算出する。放置前の銅電極の仕事関数を 4.5 eV とし、図 3 の放置前の V - I_e 特性から求めた β および A は、前述したように放置後も変化しないものと仮定する。このようにして求めた放置後の銅電極の仕事関数 ϕ は、4.85 eV となる (図 3 の破線)。従って大気放置による気体分子の電極表面への吸着によって、図 3 に示した放置条件の場合、仕事関数 ϕ は 0.35 eV

図 3 大気放置前後の印加電圧と前駆破壊電流との関係

Fig. 3. Change of voltage-prebreakdown current characteristic with exposure to the air.

図 4 印加電圧と Microdischarge の電流波形

Fig. 4. Waveform of applied voltage and "Microdischarge".

増加したことになる。CO₂ などのガスを導入して、仕事関数の変化量 $\Delta\phi$ を求めた鶴田らのデータ⁽⁷⁾ と比較して、 $\Delta\phi$ がわずかに大きいのは、ガスの種類や圧力の違いによるものと考えられる。

また、放置後の測定電流波形には、図 4 に示すように前駆破壊電流よりも数けた大きなパルス電流がたびたび観測された。放置前の電極においては、このようなパルス電流は観測されず、Chatterton らの研究で知られる Microdischarge によるものと考えられる⁽⁵⁾。大気放置で電極表面に形成された吸着ガス層が、電圧印加によって脱離し、パルス電流として表れているものと考えられる。

〈3・2〉 大気への放置時間と破壊電圧の関係 図 5 は放置する前の破壊電圧 V_0 を基準にして、放置後

の破壊電圧 V_{b2} を V_{b1} に対する割合とし、放置時間との関係で表した。破壊電圧 V_{b2} は、いったん大気へ放置すると大きく低下し、放置時間が長くなると共に飽和する傾向にある。大気へ放置することによって破壊電圧が低下するのは、前駆破壊電流の測定からわかったように、電界放射による電流が流れる前に、低い電圧で吸着ガスの脱離による Microdischarge が発生するためであると考えられる。

〈3・3〉 真空加熱処理が破壊電圧に及ぼす効果

前述したように、大気へ放置することによって破壊電圧が低下した電極を、真空中で 200°C および 400°C の加熱処理を行い、その後、破壊電圧 V_{b3} を測定し

図 5 大気への放置時間と破壊電圧の相対値の関係

Fig. 5. Relation between relative value of breakdown voltage and time of exposure to the air.

図 6 真空加熱処理の温度を変えた場合の破壊電圧の変化

Fig. 6. Relation between relative value of breakdown voltage and heating treatment temperature.

た。図 6 は、放置前の破壊電圧 V_{b1} を基準にして、加熱処理後の破壊電圧 b_{b2} を V_{b1} に対する割合で示し、加熱処理温度との関係で示した。大気へ放置することによって破壊電圧は低下しても、真空加熱処理を行うと、加熱処理の温度が高いほど、放置前の破壊電圧に近くなる。加熱処理温度が 400°C になると、ほとんど放置前の破壊電圧に回復する。これは、電極表面の吸着ガスが真空加熱処理によって除去されたためと考えられるが、この点については、電極表面の分析結果から次項で説明する。

4. 真空加熱処理による電極表面の清浄効果

〈4・1〉 電極表面の元素の定量分析 銅 Cu, 炭素 C, 酸素 O の各元素の定量は、各々の光電子スペクトル強度のピーク面積と、それに対する換算係数

図 7 2 時間放置後の電極表面の深さ方向の元素分布

Fig. 7. Chemical element distribution of electrode at depths from the surface after 2 hrs exposure to air.

図 8 2 時間放置後の最表面における加熱処理温度を変えた場合の各元素割合の変化

Fig. 8. Relation between chemical element ratio and heating temperature after 2 hrs exposure to air.

(KRATOS 社決定)を用いて求めた。図7は、2時間放置後の電極表面の深さ方向の元素分布である。ただし、銅Cu、炭素C、酸素Oの、全量を100%とした。電極の最表面における銅元素以外の酸素や炭素の量は、40~50 atom%もあることがわかる。しかし、酸素や炭素の量は、表面から深くなるほど減少し、電極材料である銅元素の割合が増加している。このような吸着ガスでおおわれた銅電極に加熱処理を行って、電極をXPSで分析した。図8は、2時間放置後、加熱処理温度を変えた場合の最表面の分析結果である。加熱処理温度が高いほど、最表面における銅元素の露出の割合が高くなっている。逆に、酸素や炭素の割合は、加熱処理温度が高くなるほど減少しており、真空加熱処理による電極表面の清浄効果を表している。

〈4・2〉 電極表面の吸着ガスの物理・化学状態

XPSは光電子スペクトルのピーク位置(各電子の原子核に対する束縛エネルギー)やピーク形状から各元素の化学状態に関する知見が得られる。図9は大気に20日間放置後の電極の加熱処理温度を変えた場合の、Cu元素の光電子スペクトル波形の変化を示す。この光電子スペクトル波形では、金属Cuのピークが約932 eV付近に現れる。また、CuOのピークは約934 eV付近と、更に約943 eV付近にシェイクアップピーク(光電子放出の際、外核電子を同時に励起し、エネルギーロスした光電子ピーク)が現れる。しか

図9 加熱処理温度を変えた場合のCu 2p光電子スペクトル波形の変化

Fig.9. Cu 2p spectrum waveform variations with heating treatment temperature variations.

し、Cu₂Oのピークは金属Cuとほぼ同じ位置に現れるので、光電子スペクトル波形から金属CuとCu₂Oを区別することは困難である。図9に示した最表面の光電子スペクトル波形の比較から、100°Cの加熱処理では、CuOの存在を示す約934 eV付近と約943 eV付近のシェイクアップピークが現れている。加熱処理温度が200°C以上になるとCuOの存在を示すピークは小さくなっている。加熱処理温度が200°C以上になると、逆に金属CuまたはCu₂O状態のCuのピークは、加熱処理温度が高くなるほど、鋭く滑らかになっている。これらのことから、100°Cの加熱処理ではCuOが多量に存在しているが、200°C以上になると、金属CuまたはCu₂O状態のCuが加熱処理温度と共に増加し、CuOは微量と考えられる。

これに対して大気への放置時間が短い2時間の場合の最表面のCuの光電子スペクトル波形には、図9で説明したようなCuOの存在を示すピークは現れなかった。従ってCuの化学状態として金属CuとCu₂Oを区別するために、Cu LMMオージェ電子スペクトルを測定した。図10は加熱処理温度を変えた場合のオージェ電子スペクトル波形の変化を示す。このCu LMMオージェ電子スペクトル波形において、金属Cuのオージェピークは、結合エネルギーが918.6 eV付近、Cu₂Oでは917 eV付近に現れる。従って、図

図10 加熱処理温度を変えた場合のCu LMM オージェスペクトルの変化

Fig.10. Cu LMM auger spectrum waveform variations with heating treatment temperature variations.

図 11 C_{1s} 光電子スペクトルによる炭素系化合物の解析

Fig. 11. C_{1s} photoelectron spectrum analysis for carbon compounds.

10 からわかるように加熱処理温度が 200°C までは、 Cu_2O によるピークが金属 Cu によるピークよりも強いことから、 Cu_2O のほうが金属 Cu よりも多少割合が高いものと考えられる。金属 Cu および Cu_2O の各ピークの強度比は、加熱処理温度が高くなるほど、金属 Cu の割合が高くなり、逆に Cu_2O の割合が減少していることを示している。これもまた、真空加熱処理による電極表面の清浄効果を表している。

更に、炭素 C の化学状態を推定するために炭素の光電子スペクトルの波形解析を試みた。炭素との結合が考えられるのは、ハイドロカーボン $(CH_2)_n$ 、 $C-O$ 、 $C=O$ の結合であるので、実測で得られた炭素の光電子スペクトルをこの 3 種類について解析した。図 11 (a) は、2 時間放置後 (加熱処理なし) の最表面の実測した炭素の光電子スペクトル波形とそのフィティング曲線である。図 11 (b) は、そのフィティング曲線を前述した 3 種類の光電子スペクトル波形に分けたものである。図 11 (b) の波形解析においてハイドロカーボン $(CH_2)_n$ の仮定波形を A、 $C-O$ 結合を B、 $C=O$ 結合を C に示す。解析結果は炭素系化合物として、 $(CH_2)_n$ の割合のほうが CO よりも高いことを示している。図 12 は、各加熱処理温度での C_{1s} 光電子スペクトル波形を解析し、 $(CH_2)_n$ および CO の割合と加熱処理温度との関係で表した。加熱温度が高くなっても、炭素系化合物 $(CH_2)_n$ 、 CO の全量が少なくなるだけで、 $(CH_2)_n$ と CO との割合は、それほど変化していないことがわかった。

以上のような分析結果から、2 時間放置後 (加熱処理なし) の最表面の物理・化学状態は、量的に次のような関係となる。

例えば、図 5 の湿度 60% で放置時間 120 分の場合の電極表面の吸着ガスは、(2) 式のような化学状態となっている。

図 12 加熱処理温度を変えた場合の炭素系化合物 $(CH_2)_n$ 、 CO の割合の変化

Fig. 12. Relation between ratio of $(CH_2)_n$, CO and heating treatment temperature.

前述したように、大気放置によって破壊電圧が低下するのは (図 5); 電界放射による破壊が起こる前に、電極表面の吸着ガスの脱離とイオン化によって Microdischarge が発生するためである。これに対して、加熱処理温度が高くなるほど、破壊電圧が高くなるのは (図 6), 分析結果から明らかなように、Microdischarge に必要な電極表面の吸着ガスが加熱処理を行うことによって除去されたためと考えられる。

5. む す び

真空中の銅電極の絶縁破壊特性に及ぼす電極酸化の影響や、真空加熱処理による電極の清浄効果について調査した結果を要約すると次のようである。

(1) 清浄な電極を大気に放置すると破壊電圧は、大きく低下するが、真空加熱処理を行うことにより、放置する前の破壊電圧に回復する。

(2) 酸化の程度によって、銅系酸化物の化学状態 (Cu_2O , CuO) は異なるが、いずれの場合も加熱処理の温度が高いほど銅系酸化物が除去されるので、銅元素の露出の割合が高くなり、真空加熱処理による電極の清浄効果を明確に表している。

(3) XPS による分析結果から、電極最表面の物理・化学状態の量的関係を解析した結果、例えば放置時間 2 時間、相対湿度 60% で加熱処理がない場合、次のような関係となる。

最後に、本研究を進めるにあたり、有益な討論をいただきました埼玉大学工学部電気工学科 小林信一助教授ならびに名古屋大学工学部電気工学科 大久保仁助教授に深く感謝いたします。

(平成 3 年 1 月 7 日受付)

文 献

- (1) T. Shioiri, I. Oshima, M. Honda, H. Okumura, H. Takahashi & H. Yoshida: "Impulse Voltage Field Emission Characteristics and Breakdown Dependency upon Field Strength in Vacuum Gaps", *IEEE Trans. Power Apparatus Syst.*, PAS-101, 4178(1982)
- (2) M. Okawa, T. Shioiri, H. Okubo & S. Yanabu: "Area Effect on Dielectric Breakdown of Copper and Stainless Steel Electrode in Vacuum", *IEEE Trans. Elect. Insulation*, 23, 77(1988)
- (3) 塩入: 「最近の真空遮断器用真空バルブの絶縁技術」, OHM, 74, No. 8, 57 (昭 62)
- (4) 杉野・曾禰・島山・光井: 「真空加熱処理による銅電極表面の清浄効果の検討」, 電学論 A, 102, 141 (昭 57)
- (5) 例えば, J. M. Meek & J. D. Craggs 編, ELECTRICAL BREAKDOWN OF GASES, p. 151(1978) Wiley & Sons
- (6) R. H. Fowler & L. Nordheim: "Electron Emission in Intense Electric Field", *Proc. Roy. Soc.*, 119, 173(1928)
- (7) K. Tsuruta: "Change in Work Function of Vacuum-Gap Electrode by Residual Gas Adsorption", *Japan J. Appl. Phys.*, 25, No. 4, 65(1986)

塩 入 哲 (正員)

昭和 30 年 5 月 7 日生。49 年 3 月長崎県立大村工業高校電気科卒業。同年 4 月(株)東芝入社。重電技術研究所にて、主として真空遮断器の絶縁技術の研究に従事。

村 瀬 洋 (正員)

昭和 27 年 7 月 9 日生。55 年東京工業大学電気工学専攻博士課程修了。55 年 4 月(株)東芝入社。59 年より西ドイツ・ミュンヘン工科大学

に留学。工学博士。以後、高電圧絶縁現象、GIS 中の急しゅん波サージ現象の研究に従事。

大 川 幹 夫 (正員)

昭和 10 年 9 月 8 日生。33 年 3 月名古屋大学工学部電気工学科卒業。同年 4 月東芝に入社。主として、真空遮断器、真空開閉器などの研究、開発、設計に従事。IEEE 会員。

大 島 巖 (正員)

昭和 21 年 4 月 28 日生。44 年 3 月九州工業大学卒業。工学博士。同年 4 月(株)東芝入社。以来、高電圧開閉装置、真空遮断器、高電圧サイリスタバルブおよびパルスパワー技術に関する研究に従事。

柳 父 悟 (正員)

昭和 16 年 7 月 15 日生。39 年 3 月東京大学工学部電気工学科卒業。47 年イギリス・リバプール大学 Ph. D. 工学博士。39 年 4 月(株)東芝入社。以来、高電圧絶縁現象、遮断現象、高電圧大電流試験法などの研究、高電圧開閉保護装置の開発などに従事。57 年および 63 年電気学会進歩賞、58 年同論文賞。IEEE Fellow, Current Zero Club 会員。