ORIGINALS (1)

真空絶縁破壊前駆電流と電極表面状態

小林 信一・鈴木 憲司・勝部 昭明*

埼玉大学工学部電気工学科, 電子工学科* 〒338 埼玉県浦和市下大久保 255

(1986年3月1日 受理)

Influence of Electrode Surface Conditions on Prebreakdown Current in Vacuum

Sinichi KOBAYASHI, Kenji SUZUKI and Teruaki Katube*

Dept. of Electrical Engineering, Electronics Engineering*, Saitama University
255 Shimo-Ohkubo, Urawa-shi, Saitama 338

(Received March 1, 1986)

Electrode surface conditions, particularly on anode surfaces, which influence the vacuum breakdown phenomena, were investigated by using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) under a steady state prebreakdown condition. An experimental apparatus for the prebreakdown currents and the XPS system were built in the same vacuum chamber to enable in-situ measurements. The anode surface conditions were controlled with Ar ion etching and oxidation. Electrode material used was Cu. The anode surface conditions altered the slope of Fowler-Nordheim plots obtained from prebreakdown current-voltage characteristics. The oxidized anode gave a steep slope. Mass analysis of the prebreakdown carrier revealed that dominant ion components were H_2O^+ for clean anodes and O^+ for oxidized anodes. The peak shift of Cu LMM Auger spectra for oxidized anodes was reduced after the prebreakdown current flow. However, O_{1s} , $\text{Cu}_{2p_{1/2}}$ and $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ lines did not show the chemical shift. From these results, it was concluded that desorbed materials from the anode surface deposit on the cathode changed the field electron emission property.

1. ま え が き

真空を絶縁媒質として利用している機器は、粒子加速器、真空スイッチ等各種あり、それらの性能向上のため真空の絶縁破壊現象が研究されてきている。これまで提唱されてきた絶縁破壊モデルのうち代表的なものは、陰極加熱説¹⁾、陽極加熱説²⁾、及びクランプ説³⁾である。これらのモデルに共通している点は、いずれも絶縁破壊を引き起こすに必要なキャリアが電極から供給されるということにある。即ち、真空中に置かれた電極間には殆ど気体分子が存在しないので、絶縁破壊が起きるには電流のキャリアとなるイオンが何らかの形で電極から供給される必要がある。

一般に、真空ギャップが絶縁破壊を起こす直前には微少な電流が流れる。この電流は絶縁破壊前駆電流と呼ばれ、その特性は絶縁破壊に至る過程を反映していると考えられるので、これまで広く研究対象とされてきた。前駆電流の主成分は、強電界下のトンネル効果に基づく電

界放射電子電流であることが広く認められている。従って、陰極表面の仕事関数或いは微視的な形状がその支配要因となる。

一方、陰極から放出された電子は陽極でその運動エネルギーの大部分が熱エネルギーに変換される。その結果、陽極表面から吸着気体の脱離、電極材料の蒸発或いはイオンの放出が起こる。これらの陽極から放出された粒子は陰極に堆積し、電子放射特性を変化させる可能性がある。このように、真空の絶縁破壊現象は、電子放射、粒子放射特性と密接に関連し、電極表面状態で決まると言っても過言でない。しかしながら、これまでの研究は、絶縁破壊現象或いは前駆現象と電子放射特性、陽極及び陰極の熱的な特性との関係の解明に主眼が向けられ、表面状態との関連、特に最近の進歩した表面分析法を応用して為された研究は極めて数が少ない。

本研究では、前駆電流特性に及ぼす表面状態の影響、特に陽極表面状態の効果、を調べることを目的として、真空ギャップ及び表面分析装置を同一真空容器内に組み

込むと共に、その中で電極の表面処理が施せるようにして実験を行った。表面分析法としては、化学的状态の分析も行える光電子分光法 (XPS) を使用し、表面処理法には Ar イオンエッチング及び加熱酸化処理を用いた。

2. 真空絶縁破壊前駆状態

高電圧が印加され、絶縁破壊前駆状態にある真空ギャップを模式的に Fig. 1 に示す。これは、電界放射により陰極から放出された電子が陽極に入射し、そこから各種の粒子が発生している状況を表わしている。

陽極から極間に供給される粒子の数がある量を超えると絶縁破壊に至ると考えるのが陽極加熱説である。それに対して、電界放射電子が放出されるのは陰極面上の微小突起からであり、電子電流が増加するとジュール加熱によりその突起が熔融蒸発し、極間に蒸気が供給されて絶縁破壊に至るとするものが陰極加熱説である。その他に、電極表面にはゆるく付着した各種の微粒子 (クラ

ブ) が存在し、それらが静電気力により引きはがされ、対向電極に衝突して蒸発気化し、絶縁破壊を引き起こすと考えられるものがクランプ説である。

このように真空ギャップとは言っても、前駆状態では極間にはかなり高い密度の各種粒子が存在している。Davies らは、絶縁破壊直前の極間には約 10^{17} 個/cm³ 程度の中性蒸気が存在していることを報告している⁴⁾。これらの蒸気は殆ど総て電極表面から供給されるので、表面状態の分析は現象の解析に必須の要件と言える。

3. 実験装置及び方法

前章で、極間には多量の中性蒸気が存在していることを述べたが、実際にはそればかりでなく、電流値としては電子電流に比較して桁違いに小さいが、イオン成分も含まれていることが分かっている⁵⁾。従って、前駆電流測定時にイオンの質量分析も可能であることが望ましい。更に、表面処理を容器内で施し、表面分析も行うのであるから、超高真空レベルの排気能力が必要である。

以上の条件及び in-situ 測定が行えるように考慮して組み立てられた実験装置の概略図を Fig. 2 に示す。実験装置は中央を境に大きく分けて二つの部分から成っている。図の左側では前駆電流の測定を、右側では表面分析及び表面処理を行う。

3.1 前駆電流測定部

前駆電流の測定を行う場合には、試料電極を装着した試料台を左側に回転し、プローブ孔を設けた固定電極と対向させ、高電圧 (最大 DC 3 kV) を印加し前駆電流を通電する。プローブ孔は、極間で発生したキャリアを取り出し質量分析を行う為に設けてある。プローブ孔から取り出されたキャリアはスイッチング電極、エネルギー分析器を経て検出器に至る。

ここで、スイッチング電極、エネルギー分析器及び検出器により飛行時間型の質量分析装置を形成している。ス

Fig. 1 Vacuum prebreakdown model.

Fig. 2 Schematic illustration of experimental system.

イッチング電極はキャリアの通過を制御するもので、通常は正電位にバイアスされキャリアの通過を阻止している。この電位を極短時間接地電位としてキャリアを通過させ、エネルギー分析器を通過して検出器に至るまでの時間 t を測定すれば、キャリアのエネルギー E はエネルギー分析器により既知であり、飛行距離 L (本装置では 205 mm) も決まっているので次式により質量 m を決定することができる。

$$t = L(m/2E)^{1/2} \quad (1)$$

具体的な質量分析の手法は、エネルギー分析器の形式及びスイッチング電極の位置が異なることを除けば、既報⁶⁾のものと同じである。

これらの装置により、前駆電流の測定と質量分析を同時に行うことが可能となっている。

3.2 光電子分光装置 (XPS)

本実験装置の右半分は XPS 装置となっている。X線源としては Mg を対陰極とするものをを用いている。エネルギー分析器には、図に示すように 180°半球型を用いている。軌道半径は 50 mm である。エネルギー掃引は、分析器の通過エネルギーが固定であるため、エネルギー分解能が一定となる減速電位掃引法を用いた。そのため減速電極により収差が生じるので、それを補償するために静電レンズを用いた。

分析器の入射及び出射スリット径は 0.5 mm に設定した。これは、分析領域を小さくして、キャリアに照射された領域が分析できるようにしたためである。従って、感度は市販品に比較してかなり低いものとなっているが、現在のところ特に測定上に支障はない。

このような分析器の幾何学的配位から、分解能は 0.5 % であり、通過エネルギーを 200 eV としたのでエネルギー分解能は 1 eV となる。

これらの装置はステンレス鋼製の真空容器に収められ、ターボポンプにより排気しながら 150°C で 60 時間のベーキングを行った後、イオンポンプとチタンゲッタポンプにより 1×10^{-7} Pa まで排気される。

3.3 実験方法

供試電極の材料は純度 99.99% 以上の Cu であり、真空容器内に装着する前に、#1200 メッシュのエメリー紙による機械的研磨、HNO₃ 溶液でのエッチング、NaOH による中和及びメタノール中での超音波洗浄、の諸処理が施される。

真空容器内に取り付け排気後、供試電極は Ar エッチング及び 500°C、24 時間の加熱、脱ガスによる清浄化処理が施され、その後実験を開始した。これらの処理の間、Ar エッチング時を除き容器内の圧力は 5×10^{-6} Pa 以下に保たれた。

実験手順は以下の通りである。初めに処理直後の電極表面状態を XPS で分析の後、前駆電流の測定を行う。その後 XPS により電流通電後の表面状態の変化を調べる。更に、供試電極の酸化条件を各種変化させ、同様の測定を繰り返す。酸化の方法は、電極を 300°C に加熱した後、容器内に O₂ を 0.1 Pa 迄導入して行った。尚、その際プローブ孔のある固定電極も酸化される恐れがあるので、測定開始前に電子銃により表面の加熱、脱ガス処理を行った。また、供試電極は陽極として用いられた。従って、前駆電流に対する陽極の効果が調べられることになる。

前駆電流、飛行時間型質量分析装置及び XPS 装置のコントロール、データ収集処理は、パーソナルコンピュータを有するシステムコントロールにより自動化されている。

4. 実験結果及び検討

4.1 前駆電流特性

前駆電流の主成分は電界放射電子電流であるので、その電圧電流特性は Fowler-Nordheim (F-N) の関係式⁷⁾

$$I = \frac{1.54 \times 10^{-6}}{\phi^2} A E^2 \exp\left(-\frac{6.83 \times 10^7 v \phi^{3/2}}{E}\right) \quad (2)$$

を満足する。ここで I : 電流, A : 放射面積, E : 陰極面の電界, ϕ : 仕事関数, v, t : ϕ の関数ではほぼ 1 に近似できる。一般に、 E は見掛け上の電界 E_{AV} ($=V_{AK}/d$, V_{AK} : 印加電圧, d : ギャップ長) よりも大きいと考えられ、 $E = \beta E_{AV}$ と表わす。ここで β を電界増倍係数と呼ぶ。本研究でも、この関係式から得られる F-N プロットにより整理することにした。

清浄電極の場合の電圧電流特性を F-N プロットにより整理して **Fig. 3** に示す。いずれも良く直線に乗っており前駆電流の主成分が電子電流であることを示している。パラメータは電圧印加からの経過時間である。この結果から、時間経過と共に電流が増加して行くのが分かる。この傾向は、電流増加の形態は異なるが、本研究の間一貫して見られた。

一方、酸化処理を施した電極の場合、F-N プロットは **Fig. 4** に示すようになる。この場合は通電時間の経過に伴う電流値の増加は清浄電極の場合程顕著ではない。また、清浄電極の場合と比較すると、電圧印加直後の直線の傾斜が急になり印加時間の経過と共に緩やかになることが分かる。F-N プロットの傾斜は、(2)式から、陰極の仕事関数及び電界増倍係数を表わしている。傾斜が急になることは β が減少したか、仕事関数が増加したことを意味している。この実験の場合、表面状態を変化させたのは陽極であり、陰極は、測定前に電子衝撃

Fig. 3 F-N plot obtained from clean anode. a: immediately after, b: after 3 hours and c: after 8 hours of voltage application.

Fig. 4 F-N plot of oxidized anode. Parameters shown in the figure are the same as those described in Fig. 3.

により清浄化処理を施してあるので同一条件となっておりと考えることができる。電界放射電流を規定する(2)式は陰極条件のみを含み、陽極の効果は現れないことになるが、この実験結果から、陽極から脱離した物質が、2次的にはあるが、電界電子放射特性に影響を与え得ることが分かる。

前述のように、前駆電流の主成分は電子電流であるが、その特性が陽極表面状態の影響を受ける原因として、陽極で何らかのキャリアが発生し、陰極に衝突、堆積して放射特性を変化させていることによると考えることができる。そこで発生したキャリアをプローブ孔から取り出し質量分析を試みた。Fig. 5(a), (b)にその結果を示す。それぞれ(a)は清浄電極、(b)は酸化180分

Fig. 5 Mass spectra of prebreakdown carriers. (a) clean anode, (b) oxidized anode

の場合の質量スペクトラムである。これらの図から、清浄電極の場合、イオンの主成分は水蒸気であり、酸化電極では O^+ であることが分かる。これらの主成分以外に、清浄電極では Na^+ が、酸化電極ではメタン系のイオンが見られる。前者は、電極洗浄時の中和に用いた $NaOH$ の除去が不十分であったことによるもの、後者は、ガス導入配管中の残留ガスによるものと考えられる。超高真空中の実験であり、電極も $500^\circ C$ 迄ベーキングしているので、水蒸気が現れるのは考えにくいのであるが、何度実験を行っても同様の結果が得られている。本装置では、真空容器内の残留ガスの主成分が H_2O だったので、その影響が現れたものとも考えることもできるが、詳細については現在検討中である。また、これ迄の筆者らによる実験⁵⁾では、イオン成分として H^+ 或いは H_2^+ が検出されているが、本実験では殆ど認められない。これは、電極を $500^\circ C$ でベーキングを行ったことによるものと考えられ、電極のベーキング温度が低い場合、或いは長時間放置した後に実験を行った場合には検出されるようになる。

この様に、清浄陽極と酸化陽極とでイオン成分に違いが見られたが、酸素については、陰極に吸着すると実効的に仕事関数が増加することが知られている⁸⁾。従って、酸化陽極の場合に見られる F-N プロットの傾斜の増加は、陽極面で電子との相互作用により O^+ が発生し、それが陰極に吸着することも一つの原因とみることができ

る。

4.2 表面分析

以上のように、陽極面の状態が前駆電流に影響を及ぼすことが判明したが、酸化処理を施した陽極で酸素がどのような形態で存在しているのか、調べる必要がある。この種の測定には XPS が適当である。

Fig. 6 XPS spectra of O_{1s}. a: clean anode surface, b: 30min. oxidized anode and before prebreakdown current flow, c: the same oxidation condition as for b but after prebreakdown current flow, d: 180min. of oxidation and before current flow and e: oxidation condition is same as for d but after current flow.

初めに O_{1s} について測定を行った。Fig. 6 に各条件下で行われた測定結果を示す。アルゴンイオンエッチング直後では殆どピークが見られず、清浄であることが分かる。それに対して酸化後では、O_{1s} のピークが、結合エネルギー 530.9 eV のところに認められる。一般に化学結合をしている原子はその内殻準位が変化している（化学シフト）。ここで得られた O_{1s} の結合エネルギー値は、通常金属酸化物で得られる値に等しいことから、Cu の酸化物が形成されていると考えられる。また、前駆電流の通電前後を比較すると、ピークの位置は変化せず、その高さが照射後には低下していることがわかる。このことは、電子照射によって、電極表面に存在する酸素の結合状態は変化しないが、酸化物の脱離が生じていると考えられることができることを示している。

このように、O_{1s} の測定から、酸化処理後に酸素の存在は確認されたものの、その状態までを知る迄には至らなかった。そこで、次に Cu_{2p_{1/2}} 及び Cu_{2p_{3/2}} について同様に分析を試みた。この単位は、酸化により CuO が形成されると、約 1.2 eV 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 8 eV 高い位置にサテライトを生じることが知られている⁹⁾。しかし、Cu₂O の場合は、化学シフトは小さく (0.5 eV 以下)、サテライトは生じない。

Fig. 7 に得られたエネルギースペクトラムを示す。この場合も、明瞭な化学シフトを認めることができず、前駆電流通電前後で変化が見られない。また、サテライトピークが見られるが、これは、アルゴンエッチング処理後の清浄電極の場合にも認めることができるので、CuO

Fig. 7 XPS spectra of Cu_{2p_{1/2}} and Cu_{2p_{3/2}}. Parameters shown are the same as those described in Fig. 6.

Fig. 8 LMM Auger spectra excited with X-ray. Parameters shown are the same as those described in Fig. 6.

が形成されたことにより現れたものではなく、線源等によるものと考えられる。

これらの分析結果から、CuO が形成されていると見なすには無理があると言える。しかしながら、Cu₂O については、これだけの結果で判断することはできない。Cu 酸化物の場合、オージェ電子スペクトルの化学シフトのほうが、光電子スペクトルのそれよりかなり大きいことが報告されている¹⁰⁾。例えば、Cu₂O で L₃M_{4,5}M_{4,5} 遷移の場合、2.8 eV である。

Cu のオージェ電子について分析した結果を Fig. 8 に示す。この図から、酸化及び前駆電流通電により、オージェピークの位置に明瞭な変化が現れるのを認めることができる。即ち、清浄電極の場合の 335.7 eV 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、それらのピークが前駆電流通電により再び低エネルギー側に戻ることがわかる。これは、Cu₂O の形成により生ずるオージェピークと、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。

Fig. 8 に見られる前駆電流通電に伴うピーク位置の変化は、陽極に入射する電子により、表面に形成されている Cu₂O が分解、脱離することによるものと考えられ、Fig. 5 に示した質量分析の結果とも定性的に一致している。

ところで、Fig. 5 に示される質量スペクトラムには電極材料である Cu のイオンが見られない。これは、前駆状態での特徴で、Panitz も同様の報告を行っている¹¹⁾。また、破壊時には電極材料蒸気及びイオンが発生してい

ることも確認されている¹²⁾。従って、真空ギャップに電圧を印加して絶縁破壊に至る過程を考えて見ると、電圧上昇中の初期の段階では、電極表面に存在する吸着ガス或いは酸化物が極間に供給され、それらが、引き続いて起きる電極材料の蒸発に大きな影響を及ぼすことは、容易に想像できることである。それ故、真空絶縁破壊現象の解明及び絶縁性能向上の為には、前駆状態に於ける表面状態の効果を詳細に調べることが有効であると考えられる。

5. 結 論

真空絶縁破壊前駆状態で流れる前駆電流に及ぼす電極表面状態の影響を調べるため、電流測定、質量分析及び XPS を用いて実験を行った。得られた成果を要約すると以下の通りである。

- 1) 前駆電流は通電時間の経過と共に増加した。また、電圧電流特性を表わす F-N プロットは、清浄陽極と酸化処理を施した陽極では傾斜が異なり、後者の方が傾斜が大きい結果が得られた。このことから、電界電子放射特性が陰極のみならず、陽極の状態によっても影響を受けることが示された。
- 2) 前駆電流中に含まれるイオン成分の質量分析を行ったところ、清浄陽極の場合、その主成分は水蒸気であり、酸化陽極の場合は O⁺ であった。この結果から、F-N プロットの傾斜の違いは、陰極に堆積する成分に依存するものと考えられた。
- 3) 酸化陽極表面で形成されている化合物を調べるために XPS の測定を行い、本実験条件の場合、Cu₂O

であることを明らかにした。更に、この Cu_2O は、前駆電流通電により分解、脱離することがオージェ電子スペクトルの化学シフト変化から示され、質量分析の結果と良く一致した。

- 4) 今後、キャリアの主成分であった水蒸気の原因、陰極面の効果、他の電極材料の場合、についてより詳細に実験を行うことにより、前駆現象のかなりの部分が解明できるものと考えられる。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり、データ収集、処理に多大の協力を頂いた本学大学院生の佐野照雄君、猪鼻 敏君及び本学学生仲江川知秀君に感謝致します。

文 献

- 1) J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin and W. P. Dyke: Phys. Rev. **92**, 45 (1953).
- 2) P. A. Chatterton: Proc. Phys. Soc. Lond. **89**, 178 (1966).
- 3) L. Cranberg: J. Appl. Phys. **23**, 518 (1952).
- 4) D. K. Davies and M. A. Biondi: J. Appl. Phys. **42**, 3089 (1971).
- 5) K. Suzuki and S. Kobayashi: IEEE Trans. EI, **EI-18**, 457 (1982).
- 6) 鈴木憲司, 小林信一: 第32回応用物理学関係連合講演会講演予稿集, (1985) p. 32.
- 7) R. H. Good and E. W. Müller: "Handbuch der Physik", **21**, (Springer, Berlin, 1956) p. 177.
- 8) A. J. Dekker: "Solid State Physics", (Prentice-Hall, New York, 1957) p. 229.
- 9) R. Holm and S. Storp: Appl. Phys. **9**, 217 (1978).
- 10) J. E. Castle and D. Epler: Proc. R. Soc. Lond. **A 339**, 49 (1974).
- 11) J. A. Panitz: J. Appl. Phys. **44**, 372 (1973).
- 12) D. K. Davies and M. A. Biondi: J. Appl. Phys. **41**, 88 (1970).