原著論文 (2)

真空絶縁破壊前駆状態時の陽極表面状態と残留ガス成分

小林 信一・鈴木 健司・勝部 昭明・仲江川 知秀*

埼玉大学工学部 〒338 浦和市下大久保 255

(1988年5月6日 受理)

Changes in Components of Residual Gases and Conditions of Electron Bombarded Surface during Prebreakdown Situation in a Vacuum Gap

Shin-ichi KOBAYASHI, Kenji SUZUKI, Teruaki KATSUBE
and Tomohide NAKAEGAWA

Faculty of Engineering, Saitama University
255 Shimo-Ohkubo, Urawa-shi, Saitama 338

(Received May 6, 1988)

Gas liberation from electron-bombarded electrode surface during prebreakdown situation is one of important factors that cause electrical breakdown in a vacuum gap. Changes in residual gas components were monitored with a quadrupole mass spectrometer, and electron-bombarded electrode surfaces were analyzed with an X-ray photoelectron spectrometer. The ions formed in the prebreakdown gap were also analyzed by a time of flight mass spectrometer installed in a prebreakdown measurement apparatus. It was found that the residual gas components in the prebreakdown situation are H, H₂, H₂O, CO, and CO₂, and the mass numbers of the carriers formed in the vacuum gap were the same as those of the residual gas components. The reaction of the electron bombarded surface and the effect of the reaction on vacuum breakdown phenomena are also discussed.

1. ま え が き

真空の絶縁破壊が、電極表面からの中性粒子あるいは荷電粒子の放出により発生することは広く認められている^{1,2)}。絶縁破壊には、何の前触れもなく突如として発生する場合と、破壊直前に微小な電流が流れた後破壊が発生する場合とがある。前者は、電極表面に緩く付着していたマクロ粒子（クランプ）によるものといわれ³⁾、比較的高電圧の場合に生ずる。この場合、破壊の予測は困難である。それに対して、後者は、破壊直前に電流（絶縁破壊前駆電流）が流れるため、破壊の予測が可能であると共に、電流の発生原因及びそれに及ぼす物理的、化学的過程を調べることにより、破壊過程の解明並びに絶縁耐力の向上を図ることができる可能性がある。そのため、前駆電流についてこれまで多数の研究がなされてき

ている^{4,5)}。

この電流は大部分が電界放射による電子電流であり、従って、陰極表面状態が現象の支配要因である。しかしながら、定常的に電圧が印加されている真空ギャップの場合、陽極表面は常に電子照射に曝されている状態にある。その結果、陽極表面状態は電子照射の間に変わることが考えられる。更に、この表面状態変化の間に陽極から放出される脱離生成物は、真空容器内に拡散すると同時に陰極表面に堆積して電子放射特性に変化を生じさせる可能性がある⁶⁾。

筆者等は、以前に真空絶縁破壊前駆電流特性に対する陽極表面状態の影響を調べ報告した⁷⁾。そこでは、陽極で生成されるイオン成分と表面状態変化を測定し、前駆電流特性に及ぼす効果について述べた。しかしながら、電子照射により発生すると考えられる中性ガスについては言及されていなかった。今回、陽極で発生するイオン成分を同定すると共に、陽極面で電子照射により生ずる

* 現在：三菱金属株式会社 〒100 千代田区大手町 1-5-2

Fig. 1 Schematic representation of experimental apparatus.

中性ガスを分析するために、残留ガス分析用に4重極質量分析器を導入した。また、電子照射による効果をより明確にするために、電子銃を用い試料電極（即ち陽極）に電子を照射して同様に発生する残留ガスの分析も行った。同時に、これらの電子照射による表面状態変化をX線光電子分光法により分析した。本論文では、その結果について報告する。

2. 実験装置・方法

上で述べたように、真空の絶縁破壊前駆現象は表面状態に敏感であるため、各種の分析及び測定が同一真空中で可能 (in-situ 測定) である必要がある。Fig. 1 に実験装置の概要を示す。基本的には既報⁸⁾ のものと同一であり、そこに4重極質量分析計 (QMS)、試料電極（陽極）照射用電子銃が追加されたものである。同一真空容器内に、真空絶縁破壊前駆現象を測定する部分（同図左側）、試料電極表面の処理、分析並びに電子照射を行う部分（同図右側）が設けられており、in-situ 測定を可能としている。

これらの測定、分析の選択は中央部のマネジュレータにより試料電極を回転させて行う。本研究のような表面現象を扱う実験では、電極の表面処理、排気の方法、測定手順により得られる結果に大きな相違を生ずることがある。そこで、以下では装置各部及び実験方法について詳しく述べる。

2.1 真空絶縁破壊前駆現象測定部

Fig. 1 の左側に試料電極を位置させることにより、前駆現象の測定を行うことができる。キャリア取り出し用のプローブ電極に試料電極を対向させて真空ギャップを構成し（ギャップ長 0.1 mm）、直流高電圧 (3 kV max) を印加して破壊前駆状態を形成する。これにより、極間には破壊前駆電流が定常的に流れ、陽極からイオンが発生する。

試料電極には正の高電圧が印加され、プローブ電極は接地電位であることから、陽極で発生したイオンは、プローブ孔を通過して分析部に入射する。プローブ電極には、0.3 mmφ のプローブ孔が5個設けられている。

分析部では、イオンのエネルギー及び質量の分析を行う。エネルギー分析器には同図に示されるような同心半球型を用いている。軌道半径は 50 mm であり、偏向電圧を掃引することによりエネルギー分布を得ている。

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器が構成されている。通常、スイッチング電極には偏向電圧が印加され、イオンの通過が制限されている。この電圧を 0 V とした瞬間から検出器で信号が検出されるまでの時間を計測し、イオンのエネルギーを考慮することにより、イオンの質量を決定することができる。実際の質量分析の手法は、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⁹⁾ のものと同一である。

2.2 表面処理及び分析部

同図に示される右側では、電極表面の処理及び分析を行う。電極の表面処理は、Ar イオンスパッタによる清浄化及び試料電極の加熱酸化である。これらを目的により使い分ける。

表面分析にはX線光電子分光法 (XPS) を用いた。これは、表面を非破壊的に分析できること、化学状態の分析も可能であることによる。X線源には Mg 陽極のものを用いている。エネルギー分析器には、絶縁破壊前駆状態時の分析に用いたものと同様な軌道半径 50 mm の同心半球型を使用している。この場合のエネルギー分布の測定には、エネルギー分解能が原理的に変化しない減速電位掃引法¹⁰⁾を採用した。

XPS は、光源としてX線を使用するため分析領域を局所化することができず、本研究のような荷電粒子照射を受けた狭い領域を分析するのは困難なことが多い。しかしながら、荷電粒子照射による表面状態変化を分析するには XPS の応用が最適である。XPS において分析領域を局所化する手法には、入射レンズによるもの、照射X線を絞るもの、スリットを小さくするもの等いくつかの方法がある。ここでは真空容器の大きさの点から、スリットを小さくすることにより目的を達している。入射スリット及び出射スリット径は 1.0 mm であり、レンズの倍率は1倍としてあるので分析、領域は約 1.0 mmφ と見積もられる。このように、スリット径が小さいために、感度が市販品に比較してかなり低いものとなっているが、分析時間を長くすることにより対処している。

以上のような分析器の幾何学的構成から、分解能は 1.0% であり、通過エネルギーを 200 eV としたことによ

りエネルギー分解能は 2 eV となる。

2.3 真空排気系

以上の各装置は、容積約 40 l のステンレス鋼製の真空容器に収められている。この容器には、電極清浄化用の Ar ガス (純度 99.995%) 及び酸化処理用の O₂ ガス (純度 99.99%) 導入用の配管がなされている。

排気は、ターボ分子ポンプにより粗引きしながら 150℃で 60 時間ベーキングを行った後、イオンポンプとチタンゲッターポンプにより行い、到達圧力は 1×10^{-7} Pa であった。

2.4 実験方法

試料電極には純度 99.99% の Al 及び Cu を用い、真空容器に取り付ける前に、#1200 メッシュのエメリー紙による機械的研磨、45~55℃の 10% NaOH (Al 電極) 溶液、10~20% HNO₃ (Cu 電極) 溶液による化学的エッチング (電極表面の結晶粒が見えるようにする)、メタノール中での超音波洗浄、の各処理が施された。更に、真空容器に取り付けた後、ベーキング中に 24 時間、500℃ に加熱し十分なガス出しを行う。試料電極酸化の方法は、電極を 300℃ に加熱し、容器内に O₂ を 0.1 Pa まで導入して行った。また、清浄化処理には Ar イオンエッチングを行った。

以上の処理を施した電極を試料電極として陽極に用い、プローブ電極には同一材質のものを使用した。プローブ電極には電子銃による加熱脱ガス処理が施された。

前駆状態では、発生イオン分析及び残留ガス分析を行い、陽極への電子照射を電界放射電子から電子銃に代えた場合にも同様に残留ガス分析を行う。これらの測定は数~10 時間に亘って行われ、その間の成分変化を調べた。更に、電子照射による表面状態変化を随時 XPS により分析する。

飛行時間型質量分析装置、前駆キャリアのエネルギー分析及び 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おり、実験能率の向上が図られている。

3. 実験結果及び検討

3.1 真空絶縁破壊前駆状態における発生イオン

前駆状態において発生する正イオンの質量分布の一例として、Al 電極清浄表面の場合の正イオンの質量分析結果を Fig. 2 に示す。これらは、3.00 keV の運動エネルギーを有する正イオンについて調べたものである。既に筆者等が報告したように¹¹⁾、前駆状態において発生する正イオンは、ほぼ印加電圧に相当するエネルギーを有するものが大部分である。そこで、ここでも印加電圧に相

Fig. 2 Mass spectra of ions formed in the prebreakdown vacuum gap. Clean Al surface. Prebreakdown time: (a) 0 h (immediately after high voltage application), (b) 1 h, (c) 4 h, (d) 10 h.

Table 1 Ion components formed in the prebreakdown vacuum gap.

Surface	Material	Ions
Clean	Cu	H ⁺ , H ₂ ⁺ , CH ₄ ⁺ /O ⁺ , H ₂ O ⁺
	Al	H ⁺ , H ₂ ⁺ , CH ₄ ⁺ /O ⁺ , H ₂ O ⁺ , CO ⁺
Oxidized	Cu	H ⁺ , H ₂ ⁺ , CH ₄ ⁺ /O ⁺ , H ₂ O ⁺
	Al	H ⁺ , H ₂ ⁺ , CH ₄ ⁺ /O ⁺ , H ₂ O ⁺ , CO ⁺

当するイオンについて質量分析を行った。

これらの結果は、イオンの質量分布の経時的な変化を示しており、前駆状態開始直後、1 時間後、4 時間後及び 10 時間後の分析結果を示している。それぞれ最大計数値の質量数を基準にしてその計数値を比較した。

まず、前駆状態開始直後及び 1 時間後では、H₂O⁺ の割合が高いことが分かる。また、4 時間以降になると H⁺, H₂⁺ の割合が高くなってきており、前駆状態の時間経過と共に発生イオン成分が変化することが示されている。しかしながら、酸化された表面の場合は、このような変化は少なく、一貫して H⁺, H₂⁺ が発生イオンの主成分であった。このことは Cu 電極でも同様であった。

Cu 電極について行われた質量分析結果も合わせ、前駆状態で発生する正イオン成分をまとめて Table 1 に示す。この結果から明らかなことは、金属材料を含む正イオン (Cu 電極の場合は Cu⁺, CuO⁺, Cu₂O⁺ 等, Al 電極の場合は Al⁺, Al₂O₃⁺ 等) が認められず、発生イオンは残留ガス成分に一致していることである。この事実は、これらの正イオン成分が電極表面に吸着し、その

後、前駆電流による電子衝撃の結果生じたものであることを表している。

更に、Al 電極の場合には、 CO^+ も発生していることが示されている。残留ガス中の CO が電極へ吸着され放出されたものとすれば、Al 電極は Cu 電極に比較して CO が吸着しやすいことになり、また、放出過程前に何らかの作用、例えば電子照射により CO が生成されたものとすれば、Al 電極は Cu 電極より電極上での反応が起こりやすいことが推測される。一般に、 CO は不活性であり吸着し難いと考えられていることから、 CO の生成は電極表面上での電子が介在した反応によるものと考えることができる。

以上のように、前駆状態において発生する正イオンの主成分は、 H^+ 、 H_2^+ 及び H_2O^+ であることから、引き続き絶縁破壊にはこれらのガスの挙動が大きな影響を及ぼすことが予想される。また、試料電極は十分なベーキングにより脱ガス処理が施されているにもかかわらず H_2O^+ が主成分となっていることも注目すべき点である。

3.2 残留ガス成分

破壊前駆状態において発生するイオンは残留ガス成分に相当するものであると考えられることが、前記実験で判明した。そこで、実際に残留ガス分析を行い、ギャップ中で発生するイオン成分と比較することとした。

Fig. 3 Time dependence of the residual gas composition under prebreakdown electron bombardments on the anode of the vacuum gap.

ギャップが前駆状態下にあるときの残留ガス成分の時間的変化を Fig. 3 に示す。これは、清浄 Al 電極についての結果である。この図から、残留ガスの分圧は、 $m/e=18, 19$ を除き、多い方から $m/e=2, 16, 15, 28, 44$ の順であることがわかる。この順序は Cu 電極の場合も同様であり、前駆状態前と同じであった。

ここで、前駆状態以前と前駆状態開始直後のイオン電流の変化を見てみると、 $m/e=2, 12, 19$ を除いていずれも減少している。特に、 $m/e=18$ の減少は、先のギャップ間で発生するイオンの主成分がやはり $m/e=18$ であったことに対応するもので、注目すべき結果である。

一方、ここには示していないが、Cu 電極の場合、 $m/e=15, 16, 28$ は Al 電極とは異なり、増加する結果が得られた。陽極表面に残留ガスが吸着しており、それらが前駆電流の電子衝撃により脱離するとすれば、中性ガス成分は真空容器内に拡散し、前駆状態直後には残留ガス分圧は上昇することが考えられる。しかしながらここに示した結果では、前駆状態直後の残留ガス分圧の変化に電極材料依存性のあることが示されている。従って、真空ギャップのような電極配位の場合、陽極からのガスの脱離は上に述べたような単純なものではなく、表面状態が関与した電子線との化学反応が影響を及ぼしているものと思われる。特に、Al 電極の場合に分圧の減少が観測された $m/e=15, 16, 28$ は、 $\text{CH}_4(m/e=16)$ 、 $\text{CO}(m/e=28)$ が共に C を含むガスであることから、前駆電流の電子成分により陽極表面に集積し、しかも表面上に長時間吸着しているためであると考えられる。

次に、前駆状態開始直後と前駆状態 10 時間維持後の

Fig. 4 Variation of the ion current measured by QMS. $R = (I - I_0)/I_0$, where I_0 : ion current at $t=0$, I : ion current at $t=10$ h.

Fig. 5 Time dependence of the residual gas composition under electron bombardments by the electron gun.

イオン電流の変化率を **Fig. 4** に示す。これは、**Fig. 3** の前駆状態開始直後と 10 時間維持後のイオン電流の比を、各電極材料及び表面状態についてまとめたものである。 $m/e=18, 19$ を除いて、清浄表面の場合、前駆状態開始直後に比べ 10 時間維持後にはいずれのイオンも減少している。それに対して酸化表面の場合には、殆ど変化がないか僅かに増加の傾向にある。

電極材料、電極表面状態にかかわらず同様の特性となっているが、ガス放出の過程はかなり異なっているものと考えられる。何故ならば、前述の前駆状態前と直後のガス分圧を比較した結果によれば、ガス放出過程に相違のあることが予想されるためである。

電子照射を前駆電流から電子銃に代えて残留ガス分析を行った結果を **Fig. 5** に示す。これによれば、分析対象としたすべての成分が照射時間と共に増加する傾向にあることがわかる。この場合は発生ガスは総て真空容器内に拡散する。それに対して真空ギャップの場合は、陽極で発生したガスは必ずしもすべて容器内に拡散するわけではなく、ギャップ中に閉じ込められ、表面状態が関与した複雑な反応を起こしていることが考えられ、これが残留ガス分圧の挙動に相違が見られる原因となったものと思われる。

Fig. 6 Change in O_{1s} line of the clean Al surface with prebreakdown electron bombardments.

3.3 陽極表面状態

これまでの実験結果から、電子照射により、吸着ガスの脱離、Cを含むガスや H_2O の電極面への集積及びその異種ガスの生成、放出、また、清浄 Cu 電極ではこの生成が生じないことが明らかとなった。従って、陽極表面上においてこのような現象が起きているとすれば、前駆状態前後での表面状態は異なっているはずである。

Fig. 6 に清浄 Al 電極に対する前駆状態前後での O_{1s} スペクトルの変化を示す。前駆状態前では、表面は清浄であり O_{1s} のピークを認めることはできないが、前駆状態後ではわずかに O の存在を認めることができる。Cu 電極の場合には、このような変化を認めることはできなかった。

Cu 電極の場合にピークの変化が認められなかった理由としては、前駆状態によって表面が変化しなかったか、あるいは変化が極めて微弱なために分析不能であったことによることが考えられる。特に、後者については、前駆電流による照射領域が半径 0.1 mm 程度と推定されるのに対して、XPS 装置の分析領域が局所化されたとはいえ直径約 1 mm 程度であるため、電子照射により変化の生じた領域に比べ変化のない領域の方が遙かに広く、必要とする信号がそれにより覆われたことによる可能性が高い。

Al 電極の場合のわずかな O の増加は、前駆電流の影響により O を含むガスが吸着したか、あるいはそれにより照射領域が酸化され Al_2O_3 となっていることを表しているものと考えられる。しかしながら、先に述べた分析領域の広さによる影響も考えられるが、Al のピークには化学シフトは確認されず、この O の増加について断定的なことを述べることは不可能である。また、電子照射を行った場合に通常観測される C の蓄積も特に確認し得なかった。

次に酸化 Al 電極についての表面分析結果を **Fig. 7**

Fig. 7 Change in $\text{Al}_{2p_{3/2}}$ line of the oxidized Al surface with electron bombardments by the electron gun.

に示す。この図は $\text{Al}_{2p_{3/2}}$ のピークに波形分離操作を施したものであり、 Al_2O_3 生成により生ずる化学シフトのピークは減少していることがわかる。先の正イオン分析では Al_2O_3 の放出が確認されなかったことから、このOの減少は Al_2O_3 自体が脱離して減少したのではなく、電子照射により分解され、Oとして放出されたか、あるいは化学反応により新たなガスとなって放出された結果と考えられる。酸化電極の場合は、Alに限らずCuの場合もOが減少する結果が得られた。

このように、清浄なAl電極の場合にはOが集積するのに対し、酸化した場合には逆にOの放出が起きていることは、電子照射開始時の表面状態により陽極からのガス放出特性が変化することを意味している。従って、このことは、陽極表面状態が絶縁破壊に影響を及ぼす要因の一つを実験的に示したものと見える。

電子照射により陽極表面状態が変化し、各種のガスが放出されることが確認された。これらのガスのうちには、真空容器内に拡散するものの他に、ギャップ間の空間に閉じ込められるものもある。それらは、陰極に入射し、陰極の表面状態を変化させ、電子放射特性に変化を生じさせることが可能である。従って、陰極へのこれらのガスの吸着の確認及びそれによる表面状態変化の分析が今後必要であり、それにより真空の絶縁破壊に及ぼす電極表面状態の影響がより明確になるものと期待できる。しかしながら、この種の研究に有力な手段であるXPS法は分析領域の局所化が困難であり、非破壊的に局所領域の表面分析が行える手法の開発が待たれる。

4. ま と め

真空絶縁破壊前駆状態において、陽極から発生するイオンについては飛行時間型質量分析法により、中性ガスについては4重極質量分析計により、更に、電子照射領域をXPS法により分析を行い、発生ガス成分と表面状態変化との相関について検討を加えた。得られた成果は以下のようにまとめることができる。

- 1) 前駆状態での発生イオンは、残留ガス成分と一致する。
- 2) 残留ガス成分の中には、前駆電流による電子照射開始と同時に分圧が上昇する成分と減少する成分とがある。
- 3) それに対して、電子銃による電子照射では残留ガスのすべての成分の分圧が上昇した。
- 4) この電子照射により陽極表面状態には変化が見られ、Al清浄面にはOが蓄積されるのに対し、酸化面では逆にOが減少する。このガス放出特性の相違が真空の破壊現象を複雑にしている。
- 5) これらの結果から、電子照射面では化学反応により新たなガス種が形成されている可能性があることが明らかとなった。
- 6) 陽極から放出されたガスの陰極面への効果が述べられ、真空絶縁破壊現象解明の上で陰極面の分析の必要性が指摘された。

文 献

- 1) R. V. Latham: "High Voltage Vacuum Insulation: The Physical Basis" (Academic Press, London, 1981) p. 6.
- 2) G. A. Farrall: IEEE Trans. **EI-20**, 815 (1985).
- 3) L. Cranberg: J. Appl. Phys. **23**, 518 (1952).
- 4) P. A. Chatterton: Proc. Phys. Soc. (London) **88**, 231 (1966).
- 5) R. V. Latham: IEEE Trans. **EI-23**, 9 (1988).
- 6) V. A. Nevrovsky, V. I. Rakhovsky and Zhurbenko: Beitr. Plasmaphys. **23**, 433 (1983).
- 7) K. Suzuki and S. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **25**, 1657 (1986).
- 8) 小林信一, 鈴木憲司, 勝部昭明: 表面科学 **7**, 142 (1986).
- 9) 鈴木憲司, 小林信一: 真空 **29**, 495 (1986).
- 10) "Electron Spectroscopy for Surface Analysis", ed. by H. Ibach (Springer, Berlin, 1977) p. 20.
- 11) S. Kobayashi and K. Suzuki: J. Phys. **D 19**, 825 (1986).