

[13P-22]

ELECTRICAL BREAKDOWN CHARACTERISTICS OF ELECTROFORMED COPPER ELECTRODE IN VACUUM

Y. Saito, K.Sekikawa*, M.Shibuya*, S.Kobayashi*, K.Tajiri** and Z. Kabeya**

KEK-High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki, 305-0801 Japan

*Dep. Electrical and Electronic System, Saitama Univ., Shimo-Okubo, Urawa, 338-8570 Japan

**Mitsubishi Heavy Industry Ltd., Oye-cho, Minato-ku, Nagoya, Aichi, 455-8515 Japan

Abstract

An electroformed copper deposit is widely used for surface modification because of its high brightness and mechanical strength. Some additives in the electrolyte, however, cause lower electrical conductivity. A new method of copper electroforming without additives, called a periodic reverse electrolysis method followed by electropolishing, was recently developed. The deposit shows a high conductivity as that of ordinary oxygen-free copper. Electrical breakdown characteristics measured by repetitive breakdowns by applying impulse voltages revealed that the breakdown field at the first application of voltage in vacuum was 40 MV/m for the electroformed copper electrode. The electroforming method is planned to be applied to the entire inner surfaces of the proton DT linac in KEK/JAERI Joint Project.

電鍍法により形成した無酸素銅電極の放電特性

1. はじめに

無酸素銅の層を金属表面に電鍍法で形成する場合、光沢剤を添加した硫酸銅や、あるいはパイロ磷酸銅が電解溶液として多く用いられる。こうして得られたものは、結晶粒の成長が抑制され微結晶集合となるため、一般には表面が光沢を有し、また、機械的強度も高くなる。しかしながら、内包する不純物のため、通常の溶解法で得られた無酸素銅よりも電気伝導度が低くなる傾向がある。また、DTLの電極表面に形成した場合もガス放出が多く、特に、一旦放電が発生すると回復しにくいことも経験されている。

最近、添加剤を用いない電鍍法が開発され、十分に高い電気伝導度を持つことも確かめられ、加速器の空洞等の内壁に応用することが計画されている。今回、この電鍍法により形成した無酸素銅電極の、真空中での放電特性について調べ、他の電鍍法や、溶解法で得られた無酸素銅との比較を行なった。

2. PR電鍍銅の製法と性質

光沢剤を添加せずに硫酸銅溶液中で電析させる場合、塩素イオン濃度、電流密度などを最適に制御し、さらに、電極電位を周期的に反転させて電解研磨過程を繰り返し導入すると(PR法^{1,2})、選択的な結晶成長が抑えられ、小さく均一な結晶粒(直径 10 μm 程度の短い針状)を持ち、表面も平滑な電鍍銅が得られる(図1)。

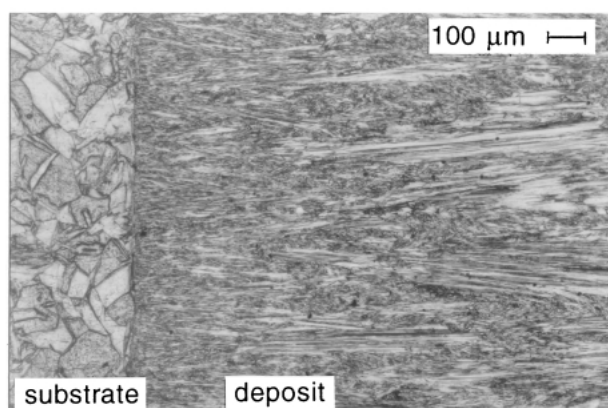


図1. PR法によって得られた電鍍銅の組織。

こうして得られたPR電鍍銅は総不純物量が 35 ppm(重量)以下となり、通常の溶解法(铸造)で得られる無酸素銅(<40 PPM)と同等で、光沢剤を使用した硫酸銅電鍍銅(220 - 1500 ppm³)に比べ極めて少なくなっている。このため、表1に示すように他の電

表1. 各種銅の100 kHzでの電気伝導度。IACS基準値 5.81E7 S/mを100とする。

材料	IACS値
IACS基準軟銅試料	100.7
溶解铸造無酸素銅	102.0
PR電鍍銅	101.9
光沢剤硫酸銅浴電鍍銅	76.8
パイロ磷酸銅浴電鍍銅	80.1

Y. Saito, 0298-64-5278, yoshio.saito@kek.jp

表2. 銅の機械的強度. 単位は MPa.

材料	降伏強度(耐力)	引張強度
鑄造無酸素銅 ⁴⁾	焼鈍材	34 (0.5%) 213
	硬化材	324 (0.5%) 327
PR電鑄銅	150 (0.2%)	280
光沢剤硫酸銅浴電鑄銅	~300 (0.2-0.5%)	~500
パイロ燐酸銅浴電鑄銅	---	280

鑄法で生成したものより電気伝導度が高い。したがって、空洞内壁面として使用した時、より高いQ値を持つと予想される。

また、結晶粒の微細化は破壊靱性を高める効果が有るが、実際に、鑄造無酸素銅の硬化処理を施したものと同程度の機械強度を有している(表2)；溶解鑄造後に鍛造して得られる一般的な無酸素銅素材は数10~100 μmの結晶粒を持つ。ある種の金属に於いては結晶粒の微細化は絶縁破壊強度の増加に繋がるとも報告されており⁵⁾、不純物が少ないことと相俟って、PR電鑄銅はそれが電極表面に施された場合、今までの方法で得られている電鑄銅よりも高い絶縁破壊特性を持つことが期待される。

3. 絶縁破壊特性

3.1 試料電極と実験方法

溶解鑄造無酸素銅 (OFC Class-1) を用い球面電極を製作し(曲率半径 18, 30 mm), 硫酸銅浴PR法, 光沢剤添加硫酸銅浴法, パイロ燐酸銅浴法を用いてそれぞれ 1 mm の厚さに銅を析出させる。これらの表面を、機械的に 0.5 mm 切除去し形状を整える。その後、PR銅試料については電解研磨 (40 μm 除去) により、その他の試料についてはフラッシュメッキ層(厚さ 40 μm) を形成して表面を平滑にする。こうして仕上げた表面粗さは、Ra (μm) = 0.40 (PR電鑄銅), 0.84 (光沢剤添加電鑄銅) となった。

同一電鑄法で製作した試料電極 2 個をそれぞれ陰極、陽極として真空チャンバー内に設置(圧力は 10⁻⁷ ~ 10⁻⁸ Pa), 直流インパルス試験(立上り 64 μs, 波尾長 700 μs) を行なった。この装置にはX線光電子分光 (XPS) 分析器が備えられており、電極表面の組成を"その場"観察することができる。電極間にインパルス電圧を印加し、放電が発生しない場合にはさらに高い電圧を印加していく、いわゆるコンディショニング過程を繰り返しながら絶縁破壊特性を観測した⁶⁾；ギャップ間距離(初期 2 mm) も徐々に小さくしていった。

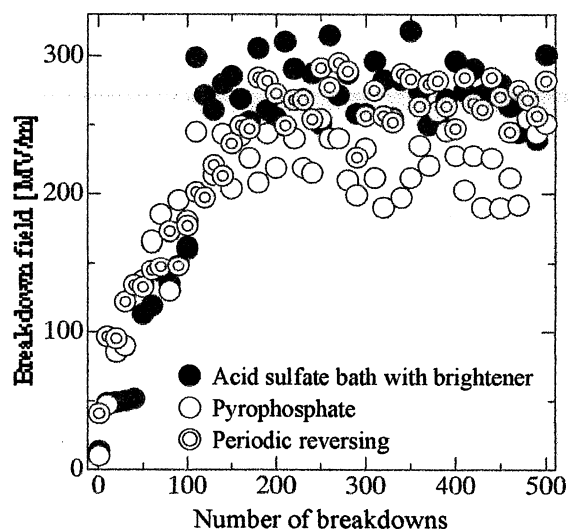


図2. 電鑄方法による絶縁破壊特性のちがい.

3.2 絶縁破壊電界値

図2に、曲率半径 30 mm の試料電極で得られた絶縁破壊特性の様子を示す。どの試料もコンディショニングが最終段階に近付くと絶縁破壊電界値は高くなり、通常の溶解鑄造無酸素銅の電極で得られるもの⁶⁾と大きな違いはないことが分かった。これは、電極表面の熔融や再凝固を繰り返していく過程で内包する不純物等が蒸発し、それらに起因する放電過程が抑制されたためと想像される。

しかしながら、初期破壊電界値については、電鑄法による違いが顕著に見られる。表3に示すように、PR電鑄銅は、他の電鑄銅に比べ数倍高い破壊電界強度を持ち、これは鑄造無酸素銅材 (OFC Class-1) をダイヤモンドバイト旋盤で仕上げた電極に次ぐ値である。

3.3 XPS分光分析による表面状態の観察

電鑄銅電極を用いた今回の実験では、イオン衝撃やアニーリングなどの前処理は施していないので、不純物の、とくに表面近傍の分布が絶縁破壊特性に、

表3. 電鑄方法による初回絶縁破壊電界のちがい.

材料	初回絶縁破壊電界 (MV/m)
硫酸銅浴PR電鑄銅	41
光沢剤添加硫酸銅浴電鑄銅	13
パイロ燐酸銅浴電鑄銅	10

溶解鑄造無酸素銅 (OFC Class-1)	
旋盤仕上	20
複合電解研磨	16
diamond bite	71

強く影響を及ぼしていると考えられる。図3は、PR電鍍銅と光沢剤添加電鍍銅でのコンディショニング前後での分光曲線であるが、PR電鍍銅ではコンディショニング前の状態で既にCu₂P, CuAugerのスペクトルが観測される。これに対して、光沢剤添加電鍍銅およびは、C, Oのピーク高さはPR電鍍銅のそれと比べて同程度であるが、Cu₂P, CuAugerが殆ど見られない(パイロ燐酸電鍍銅でも同様)。つまり、C, Oを含め他の不純物でCu表面が覆われていることが分る。この違いが、初回の破壊電界強度の差として現れたと言える。

また、その後続くコンディショニング初期に於いて、印加インパルスの電圧・電流波形を観察すると、通常の溶解銅やPR電鍍銅の電極では、電圧上昇と共に暗電流(電界放出電流)が増加した後に放電が発生し電流の急増が観測されるが、他の電鍍銅では暗電流が増加しないまま放電が発生することが多い⁷⁾。これも、非金属不純物や微粒子が、絶縁破壊の主たる要因になっているからと考えられる。

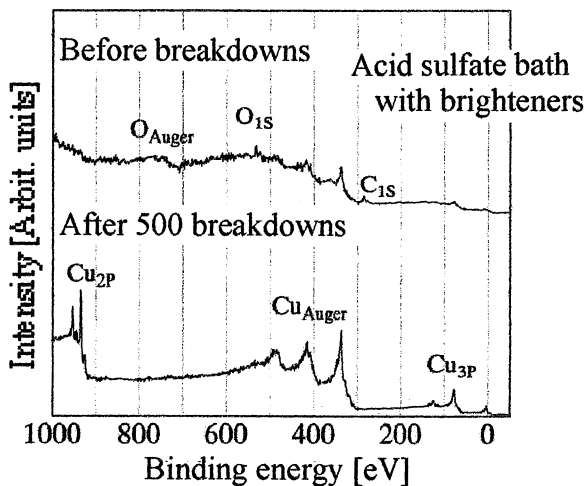
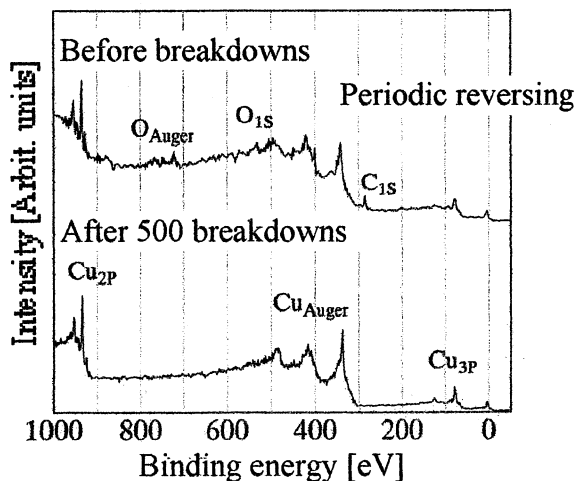


図3. XPS分光分析で見た表面状態のちがいが。

3. 4 放電後の電極表面の様子

500回の絶縁破壊によるコンディショニングを終了した後では、通常の溶解銅電極の場合と同様、陽極側は溶融痕が、陰極側にはその堆積物が、どの試料電極においても見られた。ただ、PR電鍍銅の陽極の溶融痕は波状で、他は粒状であった。また、陰極側の堆積物についても、より粒径が均一で小さいことが特徴的である。電子衝撃による陽極表面の溶融過程に何らかの違いが有るからと想像される。

4. まとめ

光沢剤を添加しないPR電鍍銅は不純物が少なく、電気伝導度が通常の溶解銅と同等に高いことが確かめられた。真空中での絶縁破壊特性についても、特に初回絶縁破壊強度が40 MV/mと高いことが分かった。

現在までに、鋳造無酸素銅電極でのギャップ破壊については以下の点が明らかになってきている^{6,8,9)}。

- 1) 吸蔵水素が多いと最終破壊電界が低い。真空溶解、アニーリング処理は水素除去に効果。
- 2) 軽イオン(He⁺)衝撃での表面清浄化は最終破壊電界を上昇させるのに有効。
- 3) 複合電解研磨などによる加工変質層の除去は、表面を平滑化するだけでなく不純物や残留応力を減少させ、コンディショニング過程を短縮させる。特に、diamond biteによる旋盤加工は、初回、最終破壊電界も上昇させる。

今回のPR電鍍銅についての結果は、この内2, 3における不純物の影響を予め低減したためと考えられる。3や1と関連して、微細化された結晶組織と残留応力との関係、湿式製法特有の吸蔵炭素の影響などについてさらに調べる必要が有る。

<参考文献>

- 1) K.Tajiri et.al., Interfinish Congress, Garmisch Partenkirchen, 2000, to be presented.
- 2) K.Tajiri et.al., Plating and Surface Finishing, 2000, to be published.
- 3) W.H.Safranek, "The Properties of Electrodeposited Metals and Alloys", 2nd ed., AESFS, Orlando, 1986.
- 4) W.H.Kohl, "Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices", 1995, AIP Press.
- 5) T.Shioiri et.al., Proc. XVII'th ISDEIV, pp. 85-88, Berkeley, 1996
- 6) S.Kobayashi et.al., IEEE Trans. DEI, 4 (1997) 841.
- 7) S.Kobayashi et.al., XIX'th ISDEIV, Xi'an, 2000, to be presented.
- 8) S.Kobayashi et.al., Vacuum, 47, (1996) 745.
- 9) K.Ohira et.al., IEEE Trans. DEI, 6 (1999) 455.