拡散ポンプ油 DC-704 および Octoil-S の 二次電子放射*

後 藤 敬 典**・石 川 和 雄**

(昭和45年5月25日受理)

Secondary Electron Emission from Eiffusion Pump
Oils : DC-704 and Octoil-S

Keisuke GOTO and Kazuo ISHIKAWA

(Department of Fine Measurements, Nagoya Institute of Technology, Showa-ku, Nagoya)

(Received May 25, 1970)

Secondary electron emission (SEE) properties of molecular substances, DC-704 (Dow Corning) and Octoil-S (CEC), were studied. Measurements were made on SEE coefficient and on inelastic reflection coefficient for a primary energy E_p in the range of 50~2000 eV at various thicknesses of DC-704 and Octoil-S films on tungsten. The maximum emission depth of true secondary electrons, λ_s 's, are found to be about 40 and 70 Å for DC-704 and Octoil-S respectively, and be independent of E_p for the range 400~2000 eV. The efficiency of inelastically reflected primaries in producing true secondaries is 3 to 4 times larger than that of incident primaries. It is concluded that SEE properties of these molecular substances are similar to those of metals in several respects.

1. 序 言

最近著者達は3種の拡散ポンプ油, Octoil-S (CEC; di-2-ethylhexylsebacate)・DC-704 および DC-705 (Dow Corning; 1, 1, 5, 5-(phenyl)₄-1, 3, 3, 5-(methyl)₈-tri-siloxane および1, 1, 3, 5, 5-(phenyl)₆-1, 3, 5-(methyl)₈-tri-siloxane)の二次電子放射を研究し¹⁾, δ - η 解析法をDC-705に適用した²⁾. その結果, Bronshtein 達^{3~5)}が金属の二次電子的性質を実験的に解析するために初めて考案した δ - η 法は, 上記の分子性物質にも適用しうることが明らかにされた. また, DC-705 については, 真の二次電子の最大放出深度 λ は 20~30 Å であり, しかも一次電子エネルギー E_p には依存しないこと, さらに非弾性反射電子が真の二次電子を作る効率は入射一次電子の効率に比べて数倍大きいことが見出された. これらの結果は Bronshtein 達^{3~5)}によって報告されている金属の性質とよく類似している. 一方, Martsinovskaya 達^{6~7)}は, 分子性物質である沃素

および phenanthrene の λ が何れも数百 Å であり, しかも E_p によって変化すると報告している.

本研究では DC-705 についての上記の結果²⁾を裏付けるために, これと性質の類似した DC-704 および Octoil-S について, それらの二次電子的性質を δ - η 法によって解析した.

本論文にはタングステン下地上に蒸着した DC-704 および Octoil-S の二次電子放射係数 σ および非弾性反射係数 η を E_p と蒸着膜厚との関数として示してある. 前の論文²⁾で指摘したように, このようなデータは油拡散ポンプ排気系における極微量の汚染を定量的に検出するのにも役立つものである.

この論文で用いる記号は前の論文^{1,2)}で用いたものと同じである. 二次および一次電子流の比を二次電子放射係数 σ で表わす. σ の中 50eV 以下の初期エネルギーをもつ電子に対応する成分を真の二次電子放射係数 δ , 同じく 50eV 以上の電子に対応する成分を非弾性反射係数 η と定義する.

2. 実験方法

装置と方法とは概して前論文^{1,2)}に詳しく述べた通り

* 昭和43年10月19日 第29回応用物理学会学術講演会および同年

11月16日第9回真空に関する連合講演会にて講演.

** 名古屋工業大学計測工学科 (名古屋市昭和区御器所町)

であるが、一部下記のような変更を行なった。DC-704と Octoil-Sの蒸気圧は、DC-705と異なって常温で実験を行なえる程には低くなく、常温のターゲットからこれらの油が再蒸発するのを無視することはできない。そこで実験球の一部をドライアイス・アルコール中に浸して、ターゲットの冷却を行なった。ターゲット温度をクロメル・アルメル熱電対とポテンシオメーターとで測ったところ、ターゲットは50分以内に室温から -70°C に冷却されることが分った。DC-704 および Octoil-S の蒸気圧はドライアイス温度付近では 10^{-14}Torr より低く、従って再蒸発速度は $1\text{\AA/hr}$ よりずっと小さい。

実験球を部分的に冷却した本実験では、蒸発源温度を手動で十分安定に調節することが難しかったので、Fig. 1 に示す自動温度調節器を作った。これは銅ブロック蒸発源の温度を検出するための 0.1mm 径クロメル・アルメル熱電対、ポテンシオメーター（横河電機、P-31）、零点検出器としてのマイクロボルト計（大倉電気、AM-1002）、トランジスタ化した調節器、および銅ブロックから雲母で電気的に絶縁したニクロム・リボンのヒーターから構成されている。この装置の動作は次の通りである。先づポテンシオメーターのダイヤルを所望の電位に設定する。この時も熱電対の熱起電力と前記設定値との間に差があれば、この電位差はマイクロボルト計により増幅される。マイクロボルト計の出力（ $\pm 10\text{V f.s.}$ ）はトランジスタ化調節器へ送られ、調節器は調節電流を蒸発源ヒーターへ供給する。この装置で得られた蒸発源温度の安定性を Fig. 2 に示す。変動は10分以上にわたって $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 以内であった。この値は実験球の冷却を行なわなかった前の実験で手動調節により得られた $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ よりも小さい。図中に “a” および “b” と記したパルス状の雑音は、蒸発を行なうためにシャッターを開閉した時誘起されたものである。

ターゲットに蒸着した膜の厚さは中山⁹⁾ が与えている蒸気圧データを用いて計算により求めた。このデータはこれ迄の研究²⁾ に用いたデータ⁹⁾ よりも信頼性があると考えられる。中山のデータによれば、用いた蒸発温度における DC-704 および Octoil-S の蒸気圧は文献⁹⁾ のものに比してそれぞれ約2倍および約1/2である。DC-705については両文献のデータは実験誤差以内で一致してお

Fig. 1 An apparatus for controlling the evaporator temperature.

Fig. 2 Stability of the evaporator temperature. “a” and “b” indicate the noises induced by opening and closing a shutter.

り、修正の必要はなかった。

実験中の残留ガス圧は $2\sim 5 \times 10^{-7}\text{Torr}$ であった。測定は試料の帯電と分解とを避けるため単一パルス・ビーム法により行なった。ビーム電流は $4 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-7}\text{A}$ 、パルス幅は $30\mu\text{s}$ であった。

3. 結果

タングステン下地への DC-704 および Octoil-S の蒸着は、膜厚が約 $100\text{\AA}$ に達するまでは $1.5\text{\AA/min}$ （蒸発源温度：Octoil-S では 46°C ，DC-704 では 54°C ）の一定速度で行ない、それ以上の厚さを得るには引き続いて $15\text{\AA/min}$ （Octoil-S では 66°C ，DC-704 では 74°C ）の蒸発速度で行なった。このようにして得られた種々の膜厚の状態で、次々に $\sigma\text{-}E_p$ および $\eta\text{-}E_p$ 特性を測定した。DC-704 に対して得られた結果を Fig. 3 および 4 に示す。膜厚増加に伴う特性の変化は DC-705²⁾ の場合と極めてよく似ている。僅か数 $\text{\AA}$ 試料を蒸着しただけで

Fig. 3 σ - E_p characteristics of DC-704 evaporated onto a tungsten substrate. Mean film thicknesses of DC-704 : ① 0 Å, ② 7 Å, ③ 21 Å, ④ 42 Å, ⑤ 70 Å, ⑥ 110 Å, ⑦ 165 Å, ⑧ 250 Å, ⑨ 390 Å, ⑩ 690 Å, ⑪ 1100 Å (DC-704).

Fig. 4 η - E_p characteristics of DC-704 evaporated onto a tungsten substrate. Mean film thicknesses of DC-704 : same as in Fig. 3.

特性は著しく変化し、次いで膜厚増加と共に徐々に最終的特性に近づいてゆくことが分る。これらの最終的特性は DC-704 自身の性質を表わしている。

σ から η を差し引いて δ の値が得られる。Fig. 3 および 4 から、 E_p をパラメータとして求めた δ - η 関係を Fig. 5 に示した。図で矢印は膜厚 d の増加する方向を示す。Fig. 5 に用いた記号は Fig. 3 および 4 に用いたものと同じである。ここで 400eV 以上の E_p に対しては、各曲線とも E_p に無関係に同一の膜厚のところで折れ曲りを示していることが注目される。 δ - η 曲線の折れ曲りに相当する膜厚は真の二次電子の最大放出深度 λ を与えるものと仮定されている²⁻⁵⁾。著者達¹⁰⁾は最近タングステン上に種々の厚さに蒸着した DC-705, DC-704, および Octoil-S からの二次電子のエネルギー分布を観測して、上記の仮定が正しいことを実験的に検証した。

δ - η 曲線は一般には変曲点を有しており、必ずしも極大を示すものではないが、DC-705²⁾, DC-704 (Fig. 5) および Octoil-S (Fig. 9) の場合には δ - η 曲線上の折れ曲り点は δ の極大に対応している。従ってこのような場合には λ を δ - d 曲線から簡単に比較的高精度で決定することができて好都合である。即ち δ の極大に対応する d の値が λ を与えることになる。このように δ - d 曲線から決定した λ の値は、測定点の数が十分多くない場合には、 δ - η 図から決定したものより高精度になるであろう。DC-704 の δ - d 曲線を Fig. 6 に示す。図で極大を与える膜厚は E_p の変化に対して規則的な変化を示していないことが注目される。従って λ の値は平均をとって $41 \pm 4 \text{ Å}$ と決定される (図の矢印)。前論文²⁾の Fig. 5 のデータを用いてこのようにして決定された DC-705 の λ は $29 \pm 2 \text{ Å}$ である。

d が λ より大きい範囲では、 δ の変化は η に比例している。(Fig. 5)。従って次の関係が成立する³⁻⁵⁾。

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 = \delta_0 + S\eta \quad (d > \lambda) \dots (1)$$

ここで δ_0 は 1 個の一次電子により二次電子の生成領域 λ 内で作られる真の二次電子の平均個数、即ち入射一次電子が真の二次電子を生成する平均効率であり、 δ_1 は一次電子 1 個あたりの非弾性反射電子によって作られる真の二次電子の平均個数、また S は領域 λ 内で非弾性反射電子が真の二次電子を作る平均効率である。 S の値は $d > \lambda$ なる領域での δ - η 曲線の勾配から求めることができる。これに関する詳しい論議は前論文²⁾に述べてある。

DC-704 に対する $S, \delta_1, \delta_0, \delta_1/\delta_0$, および S/δ_0 の値を σ, δ , および η の値とともに Table 1 (a) に示す。表から次のことが分る。

- (1) $S, \delta_1, \delta_0, \delta_1/\delta_0$, および S/δ_0 は E_p が 600eV から 2000eV へ増すにつれて単調に減少する。
- (2) δ_1 は δ_0 の約 $1/2 \sim 1/3$ の値に達する。
- (3) S/δ_0 は 3~4 である。即ち、非弾性反射電子の効率は入射一次電子の効率の 3~4 倍の大きさである。この表にあげたすべての値は DC-705 についての値²⁾と非常に近い。

同様な測定と解析とを Octoil-S についても行った。

Fig. 5 A δ - η diagram for DC-704 evaporated onto a tungsten substrate, obtained from Figs. 3 and 4. The arrow shows the direction of increasing film thickness d . The same marks as in Figs. 3 and 4 are used.

Fig. 6 Secondary electron emission coefficient of true secondaries δ as a function of film thickness d for DC-704 on tungsten. The arrow indicates the emission depth λ .

Table 1. Secondary electron emission properties of DC-704 and Octoil-S.

(a) DC-704

E_p (eV)	σ	η	δ	S	δ_1	δ_0	δ_1/δ_0	S/δ_0
400	1.70	0.16	1.54	—	—	—	—	—
600	1.30	0.15	1.15	2.80	0.42	0.73	0.58	3.8
800	1.10	0.15	0.95	2.30	0.35	0.60	0.58	3.8
1000	0.96	0.14	0.82	1.70	0.24	0.58	0.41	2.9
1500	0.72	0.12	0.60	1.30	0.16	0.44	0.36	3.0
2000	0.61	0.12	0.49	1.10	0.13	0.36	0.36	3.1

(b) Octoil-S

E_p (eV)	σ	η	δ	S	δ_1	δ_0	δ_1/δ_0	S/δ_0
400	2.20	0.15	2.05	—	—	—	—	—
600	1.75	0.14	1.61	3.70	0.52	1.1	0.47	3.4
800	1.47	0.12	1.35	2.80	0.34	1.0	0.34	2.8
1000	1.24	0.11	1.13	2.60	0.29	0.84	0.35	3.1
1500	0.94	0.10	0.84	1.60	0.16	0.68	0.24	2.4
2000	0.75	0.10	0.65	1.40	0.14	0.51	0.27	2.7

その結果を Fig. 7, 8 および 9 並びに Table 1 (b) に示す。

Fig. 7 および 8 から、膜厚に伴う σ と η の変化は DC-704 および DC-705 の変化に非常に似ていることが分る。

δ - d 曲線から決定した Octoil-S の真の二次電子の最大放出深度 λ は $74 \pm 7 \text{ \AA}$ である。この場合にも λ の E_p に対する明瞭な依存性は見出されなかった。この λ の値は DC-704 と DC-705 に比べて幾分大きい。

Table 1(b) から分るように、Octoil-S の S , δ_1 , δ_0 , δ_1/δ_0 および S/δ_0 の値は E_p が 600 eV から 2000 eV へ増すにつれて単調に減少する。この傾向は DC-704 および DC-705 と同じである。また後二者と同様、Octoil-S の S は δ_0 の数倍の大きさで、 δ_1 は δ_0 の $\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}$ の大きさである。

一方これら三者の η の差は極めて小さいが、Octoil-S の σ は 50 ~ 2000 eV の E_p 範囲で DC-704 および DC-705 に比べて大きい。例えば Octoil-S の σ の最大値は 2.5 ~

Fig. 7 σ - E_p characteristics of Octoil-S evaporated onto a tungsten substrate. Mean film thicknesses of Octoil-S: ① 0 Å, ② 10 Å, ③ 45 Å, ④ 90 Å, ⑤ 160 Å, ⑥ 260 Å, ⑦ 400 Å, ⑧ 600 Å, ⑨ 900 Å, ⑩ 1500 Å (Octoil-S).

Fig. 8 η - E_p characteristics of Octoil-S evaporated onto a tungsten substrate. Mean film thicknesses of Octoil-S: same as in Fig. 7.

2.7*であり、DC-704およびDC-705のそれは共に2.0である。Table 1を参照すると、この差異の原因は生成効率 δ_0 および S の差によって生じていることが分る。

4. 検討および結言

拡散ポンプ油 DC-704および Octoil-S の二次電子的性質を δ - η 法により解析し、 S , δ_0 , δ_1 および λ の値を決定した。DC-705 のこれらの値は前の研究²⁾において決定されている。

* 常温ではこの値は2.8であつた¹⁾。この違いは主として温度による Octoil-S の付着状態の差によるものと思われる。DC-704ではこの違いは実験誤差の範囲内であつた。

これら3種の分子性物質の S/δ_0 は600~2000eVの E_p に対して約3~4であり、金属に対する値3~8にかなり近い。

λ の値はDC-705, DC-704, および Octoil-S に対してそれぞれ約30, 40 および 70 Åと決定された。著者達は試料物質の膜厚増加に伴う真の二次電子のエネルギー分布変化を観測することによって λ の値を決定する方法を開発し、この方法をこれらの油に適用して本論文に与えたのと非常に近い値を得た¹⁰⁾。これらの値はまた金属の値に近い。即ち金属の λ は約10原子層を越えない^{3, 5)}。これに対して拡散ポンプ油の λ は他の分子性物質である沃素⁶⁾ および phenanthrene⁷⁾ の λ より相当小

Fig. 9 A δ - η diagram for Octoil-S evaporated onto a tungsten substrate, obtained from Figs. 7 and 8. The same marks as in Figs. 7 and 8 are used.

さく、後者の λ は同じ E_p 領域で $500\text{\AA}$ より大きいと報告されている。

金属の場合^{3,5)}と同様、これらの拡散ポンプ油に対しては λ の E_p に対する依存性を見出すことができなかった。金属に対してはエネルギー分布がほとんど E_p に依らないことが既に見出されている¹¹⁾。Bronshtein^{3,5)} は λ が E_p に依らないこととエネルギー分布が E_p に依らないことは互いに密接な関連を持つべきことを指摘

している。この観点に立って、著者達¹⁰⁾はこれらの油からの真の二次電子のエネルギー分布を E_p の関数として観測し、分布が E_p によってほとんど変化しないことを見出した。この結果はこれらの油の λ もまた E_p に依存しないことを強く裏付けるものと考えられる。沃素⁶⁾と phenanthrene⁷⁾ に対しては、 E_p が 500eV から 3000eV に増すにつれて λ が約 2 倍に増加することが報告されている。

以上述べたことから、これらの拡散ポンプ油はいくつかの点で金属と似た二次電子的性質を持っていると結論される。他の分子性物質との相違の原因については前論文²⁾で論じたが、まだ十分明らかになっていない。

終りに、本研究に深い興味を示されまた激励を与えられた東北大学の日比忠俊、吉田重知両教授に深甚な謝意を表したい。また真空装置の作成に当られた春日功、佐藤幸吉両氏並びに実験を手伝って頂いた北村外志雄、米山俊二両氏に厚く御礼申し上げる。

〔文 献〕

- (1) K. Ishikawa and K. Goto : Japan. J. appl. Phys. 6 (1967) 1329.
- (2) K. Goto and K. Ishikawa : Japan. J. appl. Phys. 7 (1968) 227.
- (3) I. M. Bronshtein and R. B. Segal' : Soviet Physics-Solid State 1 (1960) 1365.
- (4) I. M. Bronshtein and R. B. Segal' : Soviet Physics-Solid State 1 (1960) 1375.
- (5) I. M. Bronshtein and B. S. Fraiman : Soviet Physics-Solid State 3 (1961) 1188.
- (6) É. G. Martsinovskaya, T. L. Matskevich, and G. M. Rubanova : Soviet Physics-Solid State 3 (1962) 2641.
- (7) É. G. Martsinovskaya : Soviet Physics-Solid State 7 (1965) 661.
- (8) 中山勝矢 : 真空 8 (1965) 333.
- (9) 林主税・小宮宗治 : 超高真空(真空技術講座第6巻)(日刊工業新聞社, 1964) p. 133.
- (10) 後藤敬典・石川和雄 : 未発表.
- (11) 例えば G. A. Harrower : Phys. Rev. 102 (1956) 340.