セラミック2次電子増倍管

山本 宏*・吉野 茂雄*

(昭和49年4月36日受理)

Ceramic Secondary Electron Multiplier
Hiroshi YAMAMOTO and Shigeo YOSHINO

(MURATA MFG. CO. LTD, Nagaoka-kyoshi, Kyoto, Japan)

(Received April 26, 1974)

Ceratron®-E is a channel type secondary electron multiplier fabricated from ceramic semiconductor. In this paper, the fabrication process, characteristics and application of Ceratron®-E are reported.

1. まえがき

近年の電子分光, 真空技術, 表面科学, 宇宙科学等の急速な発達に伴い, 小型, 軽量で構造が単純であり, しかも高性能なチャネル型2次電子増倍管 (Chanel Electron Multiplier 以下略して CEM と云う) に対する関心も一層たかまりつつある。こうした中で, 著者らは, 既に一昨年の9月に, チタン酸バリウム系半導体を用いた CEM セラトロン®-A を, 発表した。今回報告するセラトロン®-E は引続き開発商品化に成功したもので, まえのとは全く異った材料であるチタン酸亜鉛系セラミック半導体を用いており, セラトロン-A より一層すぐれた特性を有している。Fig. 1 に, これら各種のセラトロン-E を示す。

セラトロン-E は, セラトロン-A にくらべて, 出力電流が約5倍, ベーキング可能な温度が 150°C 高い 400°C であり, しかもバックグラウンドノイズが 1/5 の 0.01 count/s 以下のすぐれた特性をもっている。セラミックスとしてもより緻密で, 機械的強度も大きく, 応用範囲も一段と拡大されている。

セラトロン-A の動体原理と特性については, 江原らの解説¹⁾が, セラミック増倍管の歴史とその特性に関しては, 豊田らの解説²⁻⁴⁾が詳しいので, 参照されたい。ここでは, セラトロン-E の素材, 製法, 構造と形状, 特性, 応用について簡単に説明したい。

2. セラトロンの素材

CEM の製作上, 最も問題になるのは, CEM に用いる物質である。従来, 実用化されていた増倍管は, 大別

Fig. 1 Various types of Ceratron®-E

して次の2種類である。すなわち, 2次電子を放出する電極と, 加速電場を形成するための電極とからなる分割ダイノード型2次電子増倍管と, 適当な抵抗値をもち, しかも2次電子放出係数 δ が1より高い物質により連続通路を形成した連続ダイノード型2次電子増倍管の2つである。後者の着想はかなり古く, 1930年に Fransworth⁵⁾により提案されていたが, 当時はそれに適した物質がなかった為に, 長い間実用化に至らなかった。その後2枚の平行平板を向い合わせた平行平板型を経て, 細いガラス管を種々に曲げて連続通路を形成しているキャピラリ型CEMが1960年ごろ米国で実用化された。そしてこれが, 連続ダイノード型の主流を占めるに至っている。

これらの構成物質は, 分割ダイノード型では, Cu-Be または Ag-Mg 金属の選択酸化面をダイノードに用い, キャピラリ型CEMでは, ガラス管の内面に, NESA 膜系の半導体薄膜をコートしたもののか, $\text{PbO-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$

* 株式会社 村田製作所 (京都府長岡京市)

系ガラス管を、水素等の還元性雰囲気中で400～500℃に加熱して、内壁に半導体薄膜を形成したものである。

キャピラリ型 CEM は、分割ダイノード型にくらべて、(1)構造が単純で、小型、軽量化が容易である。(2)高利得、低雑音である。(3)磁界に対し比較的鈍感である。(4)消費電力が少ない、等の特長をもっている。このキャピラリ型 CEM に新たに加わったのがセラトロンである。

セラトロンの特長は、全体が均一で、物理的にも、化学的にも安定な、比較的 δ の大きなセラミック半導体でできており、セラミックのバルクとしての性質を十分に活かしているところにある。我々はその意味で、セラトロンをバルク型と呼び、従来品であるガラス内面に薄膜を形成したものを薄膜型と呼んで区別している。バルク型であるセラトロン-E は、後に詳しく述べるが、薄膜型 CEM にくらべて、次のような特長をもっている。(1)全体が高温で焼結して作られたセラミックでできているため、熱に強く、高温でのベーキングに耐える。(2)バルクとしての特長を活かしている為、電子線やイオンの衝撃に強く、長寿命である。(3)真空と大気との間のくりかえしにも耐えることが出来、しかも低雑音である。等のすぐれた特長をもっている。

さて、このような特性を備えた CEM を作るための材料としては、基本的に次の諸点を満足する必要がある。(1)2kV～4.5kV の高電圧を印加して、安定な電界を形成する為に、適当な抵抗値 ($10^6 \sim 10^{10} \Omega/\text{cm}$) を持つ事。(2)抵抗温度係数が正か、又は負であっても小さいもの。(3) δ が大きく、真空中だけでなく大気中でも安定な事。種々の雰囲気に対し安定である事が望ましい。(4) δ を得るのに必要な一次電圧 E_p が高くても数百Vである事、等である。

一般に $10^6 \Omega/\text{cm}$ 以上の高抵抗をもつ半導体は、その抵抗温度係数が著しく大きな負の値を持つことが知られており、正もしくは、負であっても小さな値を持つ素子を再現性良く作製するのは、非常な困難を伴う。その上、CEM材料としては、 δ が大きく安定なことが要求される。Table 1⁹⁾ に、各種物質の2次電子不必要最大放出比 δ_m と、それに対する1次電圧 E_{pm} を示す。Table 1によれば、半導体で1,2前後、金属間化合物、絶縁体で5～24の大きな δ_m を持つものが多いことがわかる。しかし、 δ_m を得るための E_{pm} は700～1800V とかなり高い。しかも、MgO の $\delta_m = 23$ は、真空中の劈開面について得られた値であり、大気にさらすと、一桁の領域に落ちてしまう不安定なものである。現実にはソヴィエト連邦では、MgO-TiO₂ 系セラミックスを CEM に用いる試みが Oschepkov⁷⁾ らによって進められたが、再現性

Table 1 Secondary electron yield coefficients (δ_m) of several materials. (E_{pm} is the kinetic energy of an incident electron to obtain the maximum δ_m)

分類	物質	δ_m	E_{pm} (V)
単体半導体	Ge (単結晶)	1.2～1.4	400
	Si (")	1.1	250
化合物半導体	Cu ₂ O	1.19～1.25	400
	PbS	1.2	500
金属間化合物	SbCs ₃	5～6.4	700
	SbCs	1.9	550
	GeCs	7	700
ガラス	ガラス	2～2.3	300～420
	パイレックス	2.3	340～400
絶縁体	LiF (蒸着層)	5.6	—
	NaCl (単結晶)	14	1200
	NaBr (")	24	1800
	MgO (")	23	1200
	BaO-SrO(蒸着層)	5～12	1400

が悪く、大気にさらすと、利得が落ちる等の理由で、実用化には至っていない。

δ は一般に1次粒子のエネルギー、入射角度に依存するが、セラトロン-E の δ_m は、入射角60°の場合、2.5～2.8、 E_{pm} は250～250V 位と測定されている。この値はMgO の $\delta_m = 23$ に比べると小さいが、苛酷な使用条件にも安定に動作し、CEM材料としては適した値と云えよう。著者らは、かねてから前述の(1)～(4)の条件を満たす材料を研究中であったが、チタン酸バリウム、ついで、チタン酸亜鉛系セラミック半導体が適していることが分り、現在のセラトロン-E の商品開発となったわけである。

3. セラトロンの製法

2次電子増倍過程は、セラトロンの表面で行なわれている。それ故、表面は出来る限り pore の少ない、粒径のそろった状態が望ましい。もし pore が多ければ、放出された電子が再びトラップされ、検出効率が低下したり増倍過程にバラツキが生じ、波高分布が乱れ、分解能が悪くなる等の好ましくない現象が生じる。セラトロンの製造はこうした点を充分考慮して行なわれるが、基本的には他の電子セラミックスの製法とほぼ同じと云える。セラトロンの製造工程のフローチャートを Fig. 2 に示す。素原料は、ボールミル中で混合、粉碎して均質な混合状態にする。混合物は、焼成後の電気的性質、寸法精度を向上するために約1000℃で仮焼後、更にボールミル中で混合、粉碎し、脱水、乾燥の工程を経た後、チューブ状に成型する。焼成は約1350℃で30分から1時間保持

素原料 ZnO, TiO ₂ , 添加物
秤量
ボールミル中で混合粉碎
脱水乾燥
1000℃で仮焼
混合粉碎
脱水乾燥
チューブ状に成型
1350℃で焼成
チタン酸亜鉛セラミクス半導体
端子取付け
銀ペースト塗布
700℃にて焼成
セラトロン®-E 特性試験

Fig. 2 Fabrication process of Ceratron-E

して行なう。このとき、抵抗分布が全体にわたり均一で、 δ の大きな素子が得られるよう、焼成雰囲気は充分に制御する必要がある。

焼成後のセラトロンは、銀のリード線、或いは集捉部を付け、リード線接合部に銀ペーストを塗布後、約 700℃で焼き付ける。焼き付けは、本焼成と同様、充分に制御した雰囲気中で行う。焼付け後の素子は、各種検査を経た後、Fig. 1 のような製品となるわけである。

4. 構造と形状

セラトロン-E は、外径 3.0 ± 0.3 mm、内径 1.2 ± 0.2 mm のパイプから出来ている。パイプの形状としては、直線状のものはイオンフィードバックが起りやすく、 10^{-6} Torr 以下の高真空でないとき動作が不安定なことから、2 次電子放出が効果的に行なわれるように、管軸を弧状、あるいは波形に湾曲させて、イオンフィードバック現象を押えている。

セラトロン素子の電極としては、電極の入射電子に対する磁場の影響をきらい場合が多いため、5 mm ϕ の銀線を用いているが、細いニッケル帯線にすることも可能である。入射口として、パイプ（内径 1.2 ± 0.2 mm）をそのまま用いるのでは、小さすぎる場合が多いので、入射粒子の集捉を良くするために、集捉部（外径 10 ± 1 mm）を付けた素子もある。集捉部は、通常セラトロン素子と同一物質で作るが、特別な目的、たとえば、X 線とか、 γ 線検出用には、その目的に合った素材を用いることも考えられる。Fig. 3 に規格品形状を、Table 2 にセラトロンの規格を示す。この他にも、装置へのセラトロン素子の組込みが行なえるよう、ステンレス製のベース上に、セラトロンを取り付けたもの等も製作可能である。

Outer diameter: 3 ± 0.3 mm, Inner diameter: 1.2 ± 0.2 mm, Lead wire terminal: Silver wire of 0.5 mm diameter

Fig. 3 Dimensions of Ceratron-E tube

Table 2 Specification of Ceratron-E

形状	集 捉 部	図面	品 名	
種 類	波 集捉部付き	A	EMW 1081 B	EMW 1071 B
	形 集捉部無し	B	EMW 1080 B	EMW 1070 B
	円弧 集捉部無し	C	EMA 1080 B	EMA 1070 B
規 格	利 得		1×10^8 以上	1×10^7 以上
	最適印加電圧		4.5 kV	
格	抵 抗 値		$(1 \sim 9.9) \times 10^9 \Omega$ (at 500 V/cm)	
	最大動作圧力		5×10^{-8} Torr 以下	

5. セラトロンの特性

5.1 抵抗値

CEM 材料の抵抗値が高すぎると、2 次電子が放出されたあと、電子が速やかに補給されず、チャージアップ現象が生じ、継続して電子放出が行なわれにくくなる。また、入射粒子数の増加に対し、利得を一定に保てず、ダイナミック・レンジがせまくなる等の欠点が生じる。

逆に抵抗値が低すぎると、抵抗温度係数が負である場合、素子の発熱により、動作が不安定になる。著しい場合は、いわゆる熱暴走が起り、正常な動作は不可能にな

る。それ故、セラトロン-E では、500 V/cm 印加時における全抵抗を定温で測定し、約 $10^9 \Omega$ を標準抵抗としている。

5.2 単一電子応答利得

セラトロン-E の利得は、通常、入射粒子の種類とそのエネルギー、セラトロン-E に対する印加電圧に依存する。入射電子が 330 eV の場合の EMW-1080, EMW-1070 の利得と印加電圧の関係を Fig. 4 に、測定回路のブロックダイアグラムを Fig. 5 に示す。排気は、油拡散ポンプと油回転ポンプを用い、真空は圧力 5×10^{-6} Torr であった。

セラトロンの出力は、負荷抵抗 R_L とアノード回路の浮遊容量 C_s により決る時定数で指数関係的に減衰する幅をもったパルスとして観測される。そしてこのパルス 1 個が 1 入射電子に対応するものである。今、出力パルス電圧を V とすると、コレクターに集捉された 1 パルスの電荷量 Q は次式で与えられる。

$$Q = C_s V$$

つまり、 C_s を知り、 V を測定すると Q が分ることになる。利得 G は、この Q と電子 1 個の電荷 e で割ることにより求められる。すなわち

$$G = Q/e$$

である。この場合、出力パルスの波形は、上述のように回路の時定数により次式で表わされる。

$$V(t) = \frac{Q}{C_s} \exp\left(-\frac{t}{C_s R_R}\right)$$

5.3 立上り時間

セラトロン-E の特徴の 1 つは立上り時間がきわめて速いことである。立上り時間は出力がパルス波高の最高値の 10% から 90% にあがる迄の時間として規定される。

Fig. 6 にセラトロン-E の出力波形の一例を示す。この写真にみられるようにセラトロン-E の立上り時間は、約 2.0 ns ときわめて速いことが分る。しかし、立上り時間は素子の長さ、形状、表面状態、出力端—コレクター

Fig. 4 Electron gain vs, applied voltage curve.

間の距離、及びコレクターの形状等により大きく左右されると考えられるので、目的に応じ、改良を加えて更に速い立上りを持つ素子を作ることも可能である。

Fig. 6 A typical output pulse

Fig. 5 Circuit for measurement

5.4 バックグラウンド・ノイズ

セラトロン-E のバックグラウンドノイズは、きわめて低く、4.5 kV 印加時の値は 0.01 covnts/s 以下である。

5.5 パルス波高分布と分解能

CEM増倍過程では、パイプの形状や材質の不均一、及び増倍面の粒子の大きさ、形状、 δ の不均一等により、増倍過程にバラツキが生じ、これが波形分布となって現われる。そして、このバラツキの度合が分解能である。分解能は、パルス波高一カウントの関係を示す Fig. 7 において G/W と定義される。そしてこの値が小さい程、波高のそろったパルスが得られているわけである。

(Wは分布曲線の巾、Gは最大値)

Fig. 8 に印加電圧による波高分布の変化を、Fig. 9 に印加電圧による分解能の変化を示す。これらの図から明らかなように、印加電圧 4.5 kV で、波高は最高に近ずき、分解能は 0.2 と最小になり、4.5 kV が最適印加電圧であることが分る。

5.6 セラトロンの出力電流

一般に薄膜型 CEM の出力電流は、素子本体の電流値の約 10% になると飽和すると云われており、素子の材質、その抵抗値が出力電流の限界を決める主たる要因であることが分る。セラトロンでは、出力電流が入射電流に対し直線性を有する電流範囲は、約 $2\mu\text{A}$ 迄である。

5.7 ベーキング特性

セラトロンは、製法の項で触れたように、約 1350°C で焼成され、さらに 700°C での銀焼き処理を行っており、本質的に熱に強い特長を有する。従って、超高真空を得るのに不可欠な 400°C のベーキングにも耐え得る。

Fig. 7 Definition of resolution

Fig. 8 Pulse height distribution

Fig. 9 Pulse height resolution as a function of channel voltage

5.8 低エネルギー電子に対する検出効率

入射粒子に対する CEM の検出効率は、入射粒子の種類とそのエネルギーにより異なる。しかし検出効率の測定は、非常にデリケートであり、これ迄の報告においても、各研究者の測定値に、かなりのバラツキが見られ、この測定の困難さを物語っていると云えよう⁸⁾。たとえば Bendix 社の 4013 型 CEM の 1 keV の入射電子に対する検出効率は 32~100 % とかなりのへだたりが見られる⁹⁾ 我々の測定では、セラトロンの電子に対する検出効率は 330 eV の電子に対し 70% ± 10% の値が得られている。更に広範囲にわたる測定を継続中であるが、数 10% のかなりの高い値であると思われる。

6. セラトロンの使用法とその応用

セラトロンの特性を充分発揮させるには、それに適した使用方法が必要である。CEM はこれ迄、かなり高価で手に入りにくかったため、一般になじみがうすく、使用

法も適切でない場合がしばしば見うけられる。まず素子の固定であるが、セラトロンには2本のリード線があり、これで任意の絶縁端子等に固定するようにしてある。コレクターとしては直径5 mm、厚さ0.1~1.0 mmの金属円板を、出力端から1~2 mm離して固定し、その間に100~200 Vの電圧を印加する。これ以上離すと、出力パルスは距離に対して直線的に減少し、5 mm離せば出力電圧は $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{4}$ に減少するので注意を要する。これらの不便をなくすため、コレクターを付けた素子を台座に固定し、装置への組み込みを容易にしたタイプを規格化するよう検討中である。

なおコレクターの表面に電子がたまり空間電荷を作り電場をゆがめる場合があるが、こうした現象の生じにくい物質としてモリブデンが報告されており¹⁰⁾、コレクターとしてはモリブデンが最もよいと考えられる。

次に、セラトロン素子をガラス筒、あるいはアルミナ板等の絶縁物で片面又は全面にわたりおおおうことは、絶縁物表面のチャージ・アップ現象を引き起こし、入射電子が入射口へ導かれなくなったり、素子の電位勾配が乱されたりが悪影響があるので、チャージ・アップをさける必要がある。どうしてもガラス筒等に入れる必要が生じた場合は、NESA膜等を絶縁物表面に形成し、アースする必要がある。

セラトロンは本来低雑音であるが、下記の原因のために著しくノイズが増加する場合が生じる。

- 1) イオンゲージ等からの熱電子が計数される。
- 2) イオンポンプのイオンが計数される。
- 3) 真空チャンバー内の治具などからエキゾエレクトロンが計数される。
- 4) シールドが不十分なため、周囲のノイズが回路系に入る。
- 5) 軟X線が発生しており、それが計数される。

著者らが真空槽内で用いる治具等は、加工部分を酸でエッチングした後、数100℃に加熱する等の処置を施し、エキゾエレクトロンを枯らして使用している。回路系のノイズ対策としては、各測定器は幅20 mm程度の編組線で厳重にアースしている。またコレクターと測定器の間は必ず同軸ケーブルを用い、シールドを完全ににしてその距離は最小にする必要がある。なぜなら、セラトロンの出力電圧は $V = Q/C_s$ で決まり、同軸ケーブルは C_s の増加となり、 V の低下になるからである。以上の点に注意し、測定器間のインピーダンス・マッチングが取れていれば、セラトロン-Eの特性は十分に発揮される。

セラトロンの応用としては、ESCA、オージェ電子分光、イオンマスアナライザー、EPMA、質量分析器、光

電子増倍管、エキゾエレクトロン応用機器、等があり、既に各企業、大学、研究所で多方面にわたり使われつつあるが、以下いくつかの例をあげてみたい。

1) イオン温度測定用検出器

日本原子力研究所では、トカマク型核融合炉 JFT-2 型のイオン温度測定用検出器として 610~1380 eV のプロトンの検出に使用され¹¹⁾、好結果が得られている。現在更に実験精度を高めるために10~15本のセラトロン-Eを並べ、プロトンのエネルギー分析を進めている。同様の試みは名古屋大学プラズマ研究所でも行なわれつつある。

2) 質量分析装置の検出器

東大宇宙航空研究所では、観測気球搭載用質量分析装置の検出器として使用が予定されている。

3) 飛行時間法による電子のエネルギー分析

この方法は、電子を一定距離走行させ、要した時間を測定する、つまり電子の速度を直接測定する方法である。それ故時間の分解能を決める要素として検出器 (CEM) の立上り時間が大きな比重を占める。セラトロン-Eの立上りは、前述のようにきわめて速いので、この方法に適した検出器と云える。

この方法はまた、有効な測定を行なうためにはかなりの強度の大きい電子線をパルス化して入射電子として用いるが、パルス化するのを忘れて測定すると強度の大きい電子線がCEMに入る。この場合、従来のCEMでは劣化が著しく、再生不能となるがセラトロン-Eの場合はバルクの性質を用いているので耐え得たと報告¹²⁾されている。

4) ESCA の検出器

ESCAでは各種気体試料を紫外線で励起し測定を行う場合がある。この時気体により検出器が汚染され著しく劣化する場合が多い。しかし、セラトロン-Eは気体による汚染に強く、大気と真空との間のくりかえしにも耐え安定な動作を示していると報告¹³⁾されている。

以上、セラトロン-Eの特性とその応用について簡単に述べたが、拙稿が読者各位の研究の一助となれば幸である。

セラトロン-Eの応用にあたり、貴重なデータと助言をたまわった原子力研究所・電離気体研究室の矢野室長・白形研究員・高橋研究員、学習院大学の村田好正教授、東京大学宇宙研の伊藤助教授、佐川助手、大阪大学理学部の渡辺助手に深く感謝します。

〔文 献〕

- 1) 江原、藤川、山本、森、脇野：電子材料、12

- (1972) 26.
- 2) 豊田実：エレクトロセラミクス，**3** (1973) 57.
 - 3) 豊田実：エレクトロセラミクス，**4** (1973) 1.
 - 4) 江原，藤川，山本，桜井，脇野：エレクトロセラミクス，**6** (1973) 63.
 - 5) P. T. Farnsworth: U.S Patent No. 1969399 (1934) (Filed 1930).
 - 6) 薄膜工学ハンドブック III-186.
 - 7) P. K. Oshchepkov, B. N. Skvortsov, B. A. Osanov, I. V. Siprikov: Tekhnika Eksperimenta 94 (1960) 89.
 - 8) 豊田，松本，上野：昭和47年度宇宙観測シンポジウム（東大宇宙航空研）31.
 - 9) 松本，上野，細部：昭和48年度理研シンポジウム講演集，9.
 - 10) 鈴木，脇谷：日本物理学会誌，**28** (1973) 710.
 - 11) 白形，高橋，北村，天野：1973年度 物理学会講演会予稿集 24a B7.
 - 12) 村田好正（学習院大）：私信.
 - 13) 渡辺巖（大阪大学，理学部，池田研究室）：私信.