

# 真空用油的選擇及應用技術

林昭文

## 導言

本文主要針對現今真空油類之物性及化性加以分析，並針對不同的應用及設備提出用油的選擇。文中包含了質譜分析圖、化學結構式及相關實驗數據。應用範圍以三部份來討論：電漿製程（包括沉積及蝕刻）、大型真空幫浦系統及物理電子設備如電子顯微鏡、質譜分析儀器等。最後討論的是真空油類總結、適用之幫浦系統、外加的設備如捕捉阱、濾油器等。

## 一、介紹：

幫浦油可依其化學性質加以分類；倘若不考慮其潤滑功能，亦可使用於擴散及機械幫浦中，此時用油的選擇便必須以其物理性質加以優先考慮。

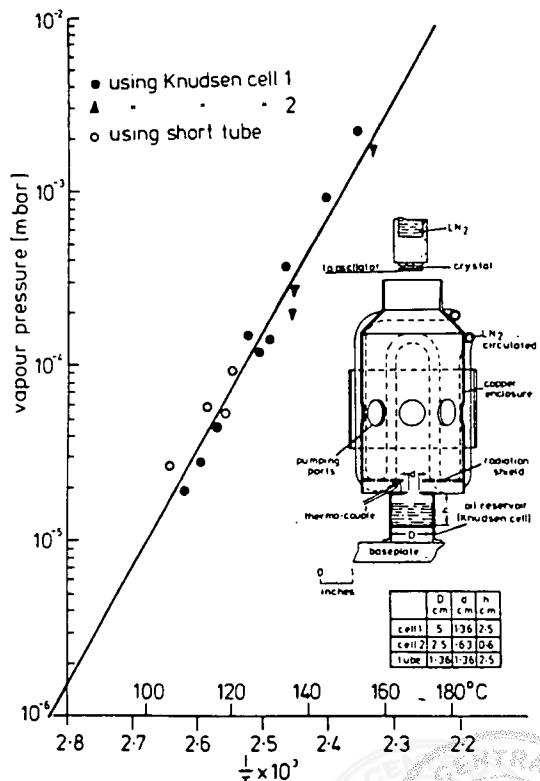
## 二、油類的選擇：

機械和擴散幫浦有點不同，機械幫浦用油必須在適當的黏滯度下提供潤滑並且要有很低的蒸氣壓；擴散幫浦亦必須有低蒸氣壓，並且能在壓力下降時沸騰，在運轉的溫度下可以抗氧化，黏滯度不能太高以便回流至加熱槽，最好還能防銹。這二類油皆須和製程相容，可以的話，還要沒有毒性。

真空系統用油的合適與否可以由初步的測試判斷，黏滯度和蒸氣壓曲線可以由製造商那兒取得。蒸氣壓曲線是在高溫時所測得。若要得到低溫下的蒸氣壓曲線，可以利用液態氮冷卻的石英晶體（參見圖一），得到的曲線可和製造商所提供的曲線相比較。此技術另外亦可偵測油中的細微物質。若是油的蒸氣壓合乎擴散幫浦的要求，接著需要藉著在運轉中的擴散幫浦中通入循環氣流來測試其熱穩定性。

若上述初步的測試及資料的研讀已經足夠，則測試的油類可使用於擴散幫浦中。在機械幫浦中，幫浦油除提供潤滑外，最主要的目的的是使系統達到終極真空度。而在擴散幫浦中，幫浦油除了使其達到終極真空外，同時也能提供臨界底壓，抽氣速率，但其穩定性亦須注意。

用於真空的油類依化學結構分二類：(1)含汞，(2)碳基化合物油：石蠟油(Paraffinic Oil)；含矽油（主



圖一

要為menthyl phenyl siloxanes)；含聚氯化物油(penta polyphenyl ether)，其他人工合成化合物(ester, phthalate, naphthalene等)及全鹵化物油(PFPE-

perfluoro polyether, chloro trifluoroethylene)。

雖然汞最早被使用於擴散幫浦中，但最近後者多被廣泛使用，表一為他們的一些特性對照。

表一

化學物質型式	Paraffinic	Silicones	Polyphenyl ether	Synthetics	Fully Halogenated Fluid
一般通稱	Apiezon A,B,C	702(F2) AN120/130	Santovac 5 Convalex10 AP505	L9 Octoil Octal S Ap 301 Neovac	Fomblin Krytox Halocarbon(a)
	Covoil Diffelen	704(F4)-An 140			
	Invoil	705(F5)-An 175			
終極真空度( $20^{\circ}\text{C}$ )	$5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-8}$	$5 \times 10^{-6} \sim 10^{-9}$	$< 10^{-9}$	$10^{-6} \sim 5 \times 10^{-9}$	$2 \times 10^{-8}$ (b)
在加熱槽溫度下之抗氧化度	差~可	極佳	佳	可	極佳(b)
安定性	差	一般而言佳	適中	佳	一般而言極佳
費用	低	中等	高	低	高
主要之應用方面	一般用途， 多為科學方面	工業用製程	超高真空科學儀器	一般用途，可代替 Silicones & Polyphenyl ether	特殊用途， 或抽取侵蝕性物質及氣體

\*\*(a)不適用於擴散類幫浦

(b)不適用於Halocarbon，以Fomblin Y VAC 18/8測得

## 1、Paraffinic Oil

此類油多為提煉過的含碳化氫油類或人工合成油含有相同成份；其中主要乃由連續的石蠟鍊(Paraffinic Chain)構成，而純度取決於應用的製程。對於化學反應沒有什麼抵抗能力，例如礦物酸或在溫度升高時和空氣接觸會降低油的抽氣能力。一般而言，有三種方法來延長油的壽命：(1)在油中添加抗氧化劑或鹼性物，(2)利用蒸餾法把已氧化的短鍊分子去除(3)仔細地挑選較佳品質的油。

礦物油中含有硫，含硫的油類較不適用於真空系統，所以多半使用含較少量硫之石蠟(Paraffin)或合成之碳化氫(Hydrocarbon)油類。圖二(a)為礦物油在經加熱後噴射至質譜儀中的離子源(Ion Source)上所得到的質譜分析圖。

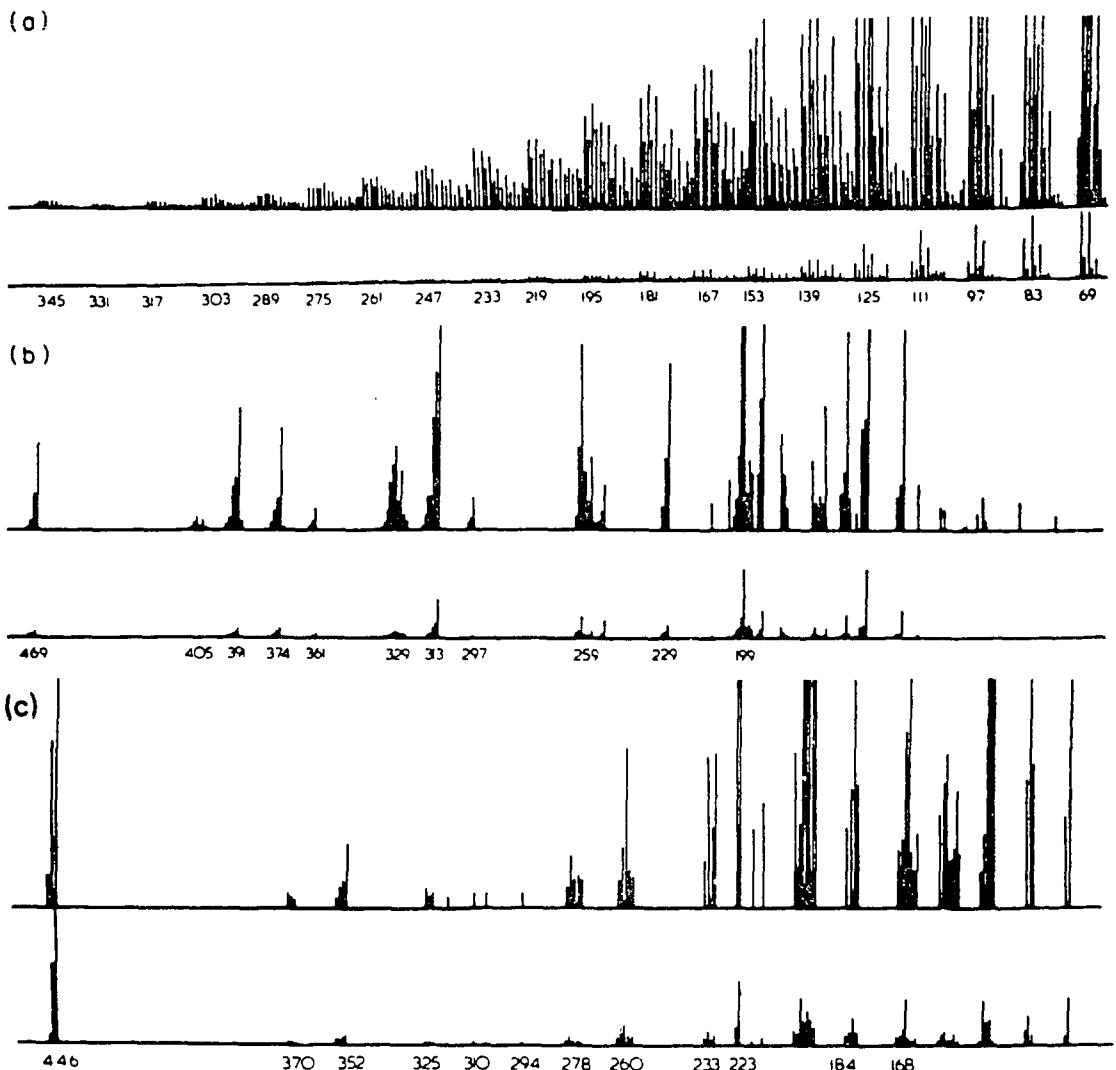
## 2、Silicone Fluids

化學上主要成份為Siloxane，大部份以苯甲基根(Phenylmethyl)型式存在，另外有的亦含有二甲胺

(Dimethyl)，但多是用於潤滑油中。此油類包括了鍊狀分子或特殊的化學結構，近來最常見的例子是四苯基(Tetraphenyl)、四甲胺基(Tetramethyl Siloxane)及Pentaphenyl Trimethyl Trisiloxane。Siloxane的化學結構對多種侵蝕性化學物質有很好的抵抗能力，但鹼金屬可能會使此類物質分解。高抗氧化率可經由無數次的擴散幫浦中使用而未使油類變質而證明。含Siloxane的油類不具潤滑效果，所以只能使用於Vapour Pump中，圖二(b)為一加熱後含Tetramethyl tetraphenyl trisiloxane油類之質譜分析圖。

## 3、Polphenyl ether

聚二苯甲酮(Polphenyl ether)最早是由Hickman發明而用於真空方面，此五環結構被發現是最穩定的，其在 $10^{-10}$ mbar， $20^{\circ}\text{C}$ 時之低蒸汽壓最適合超高真空系統使用，圖二(c)為此類油之質譜分析圖。圖三(a)為加了Polphenyl ether油類的一連串幫浦的質譜分析，和圖三(b)及(c)比較，可得其較潔淨之結論。



圖二 不同的擴散幫浦用油在二種靈敏度x1及x10之質譜分析圖，直接把油加熱後送至半徑15cm、60°C Sector之質譜儀(a)Paraffinic oil - C<sub>n</sub>H(2n+2) (Apiezon C)。(b)Silicone fluid - Tetraphenyl tetramethyl tri-siloxane(DC 704)。(c)Pentraphenyl ether - Santovac 5

#### 4、Other synthetic organic fluid

此類油包含了sebacates, phthalates, esters, ethers, naphthalenes及苯基物質，部份結構式可參考圖四；對於氧化及化學物質的抵抗能力較paraffinic油類佳，且價格較低。例如含萘磺酸(naphthalene)基的油類具化學抗力且能達到 $5 \times 10^{-9}$ mbar左右的真真空，其質譜分析可參考圖三(b)。

#### 5、Fully halogenated fluids

此類鹵素油類主要分為二種：

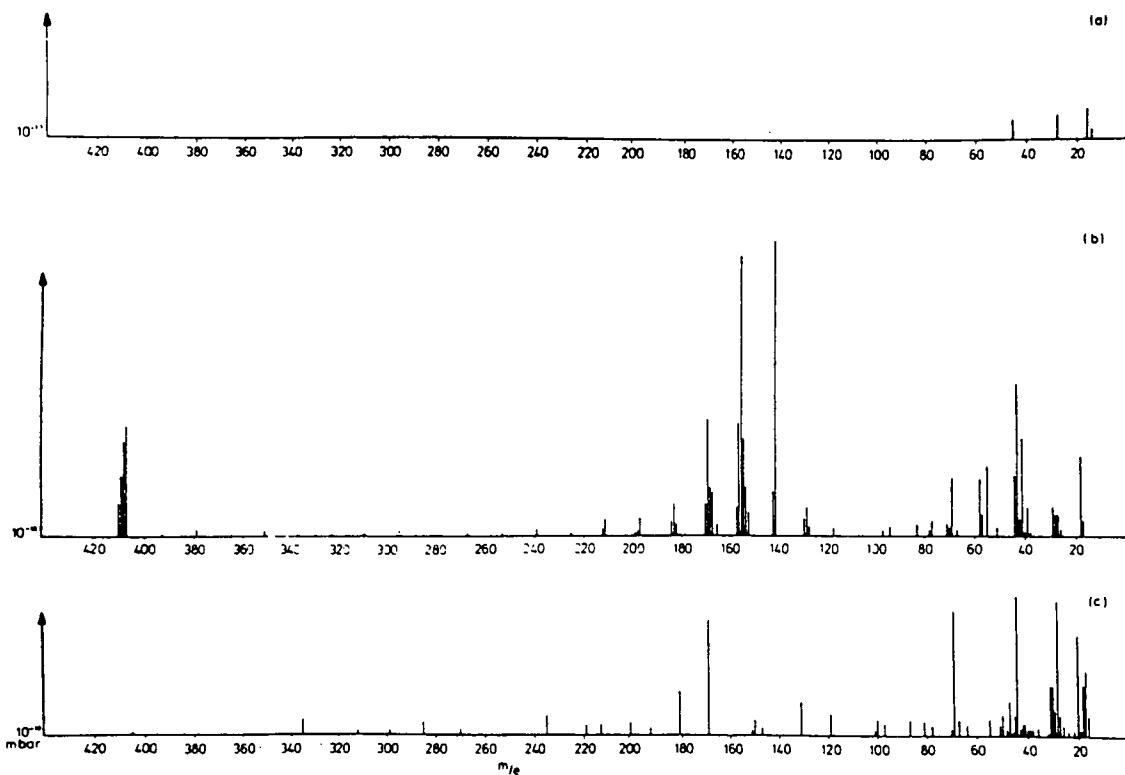
(i) Perfluoropolyether (PFPE):

CF<sub>30</sub>(C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>0)m-(CF<sub>20</sub>)n-CF<sub>3</sub>

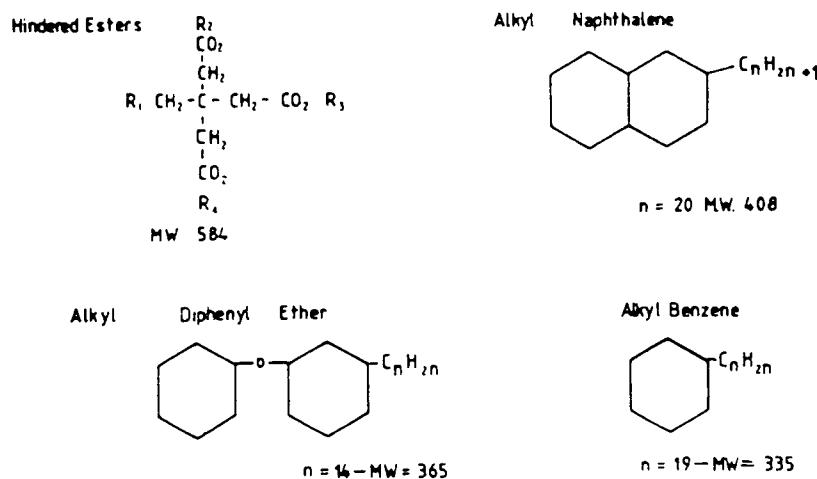
(ii)Chloro-trifluoro ethylene polymer:

-(CF<sub>2</sub>CFC<sub>1</sub>)<sub>n</sub>-

因本身含有鹵素，使此二種油類對很多活性化物包括氯都有很好的抵抗能力；但若暴露在空氣中加熱會使其產生熱裂解產生有毒物質，其中(i)的熱裂解溫度為310°C，(ii)為260°C（但若含有特定金屬則會降低此溫度）。油中Perfluoropolyether所佔之比例可滿足機械幫浦及蒸汽幫浦(Vapour Pump)的需求，圖三(c)為幫浦組合中添加此油類之質譜分析圖。而含Chloro-fluoro油類因其高蒸氣壓和在超過165°C易與金屬作用而僅限於使用在機械幫浦中。



圖三 擴散幫浦油在100mm幫浦組合架上的質譜(a)Pentaphenyl ether - Santovac 。(b)Naphthalene base material - Alkyl Naphthalene 。(c)Perfluoro polyether - Fomblin Y Vac 18/8



圖四 人工合成真空油類之主要結構

表二 真空幫浦油之比較表

	Perfluoro polyether(PFPE)	Polymers of chloro Trifluoro ethylene	Mineral oil
使用幫浦	迴轉式／擴散式幫浦	迴轉式幫浦	迴轉式／擴散式幫浦
黏滯度／蒸氣壓之配合度	很好	差	極佳
與氧之相容性	極佳	極佳	絕不可混合
熱穩定度	極佳	極佳	差
主要聚合物	氫離子	活性粒子	活性粒子
可溶於溶劑	只溶於濃含氟溶劑	可溶於一些常見溶劑	所有溶劑幾乎可溶
和其他液態溶劑	幾乎沒有，但會有乳狀物	可溶矽、油、礦油、醋酸及phthalates	和多種溶液可溶及反應
和侵略性化物	大部份具抵抗能力，包括胺類及阿摩尼亞皆會反應而變質；但和路易士酸類會	大部份具抗性，包括路易士酸；但和胺類會反應	和大部份侵蝕性化物反應
和金屬元素	和電子價低於鋁的金屬皆不會反應	和電子價低於鋁的金屬皆不會反應	皆會反應
和彈性物質(Elastomer)	和所有彈性物相容	會和含丁二烯、苯乙烯及矽之橡膠、天然橡膠、聚合物及Chlrotrifluoroethylene聚合橡膠反應	必須小心選擇，以免傷及彈性物質
價格	很高	高	低

一般而言，此二種油有類似性質，在表二會有詳細說明。表三為在抽氣速率 $8\text{m}^3/\text{n}$ 的迴轉幫浦中添加此二類油所得的真空度，可比較參考之。

### 三、製程及其使用油類：

下列三種製程用來當作參考：  
A. Plasma processes, B. Large pumping systems, C. Physical electronic systems

#### A、Plasma processes

##### 1. 沉積(Deposition)

此製程所需之壓力範圍約在 $1\text{-}10^4\text{mbar}$ 之間，較高壓力的製程用機械幫浦即可；但較低壓力則須使用擴散幫浦或其他高真空幫浦。製程又可分為抽取較安定氣體及活性氣體，其中對於後者必須特別留意。對前者而言，因為氣體甚為安定，所以越便宜的油越好，或是使用於擴散幫浦中之矽化物油，對於突然的錯誤操作亦須有應付能力。今日的擴散幫浦油對於化學侵蝕多少都有些許抵擋能力，因此在抽取活性氣體上，問題將會隨著此類物質進入迴轉幫浦中而提高。此問題在蝕刻(Etching)製程中亦會碰到，將在下段討論。

表三 在抽氣速率 $8\text{m}^3/\text{n}$ 之雙極式迴轉幫浦中使用所得到之終極壓力

油類	在 $380^\circ\text{C}$ 之絕對黏滯度 $C_p$	不用壓力計所測得之終極壓力(mbar)		
		Mcleod	Baratron	Pirani
Chloro trifluoro ethylene	77	$4 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-1}$
PFPE	50	$3.2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$
Mineral oil	49	$4 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$

## 2. 蝕刻(Etching)

除了活性粒子蝕刻(Reactive ion etching)外，此類製程皆不需太低的壓力；製程壓力可僅以迴轉式幫浦或與魯式幫浦之組合達到。選擇適用於此製程之油類時除了考慮抽取的物質外，亦需把電漿(Plasma)分解後產生之化學物質考慮進去；反應之產物包含了磨砂狀粉塵，所以必須選擇介於礦油及含全鹵素之油類。礦油可以下列方式使用：(1)把侵蝕性物質在進入幫浦前先收集起來，(2)利用外加的濾油器來淨化幫浦用油以增加其抽氣能力，(3)慎選並先處理幫浦油，以延長使用壽命。然而，不管使用上述何種方式，仍會發生油類惡化的問題；同樣地，即使使用全鹵素油類，不會被活性化物侵蝕而變質，方法(1)和(2)亦十分重要！因為此油類對於固態粒子的忍受度沒有礦油來得好。

若是抽取氧氣，若濃度高於抽取氣體的4%，便會使礦油降低能力；而全鹵素油即使是氧氣濃度100%亦無損其能力，所以維修的間隔相對可以延長，而且油類在過濾之後可以再重覆使用。

## 3. 幫浦內部沉積情況

不論使用何種油，侵蝕性化物會經由各種方式積在幫浦內部。故首先必須確定抽取物質能無阻地通過幫浦內部再排至外部之處理設備。而排放管路亦要防止濃縮物回流至幫浦。油霧過濾器(Mist filter)可濾除排氣口油霧中之雜質，使油潔淨；任何製程均建議此一裝置。

## B、大型真空幫浦系統

此部份討論僅限於較高壓力( $10^{-1}$ )~ $10^{-3}$  mbar)下之大型工業用真空系統如真空爐或鍍膜設備。在此壓力範圍下，蒸汽幫浦因使用相當高加溫器而需要較具揮發性的油類，故初期使用非燃性及有相當良好表現之polychlorinated biphenyls油，但由於其易污染環境，所以找到他種油類取代之；下列三種是目前最常使用的，但抽氣表現皆不如polychlorinated biphenyls：

- (1) 添加抗氧化物質之高揮發性礦油
- (2) 人工合成有機油類(如ester及alkyl benzenes)
- (3) 矽脂油類

礦油是最便宜的油，但易與氧反應且有很低的自燃點(約300°C)，所以在操作失當時會有自發點火反

應的危險。人工合成油如脂類對氧有較佳抵抗能力，自燃點也高(約370°C)，價格也比礦油高一點。矽脂油類是最安定的一種，有最高的自燃點(450~500°C)；在一般使用之矽脂油類中，methl phenyl siloxane是表現最佳的，但卻比其他二種非矽脂油類來得差；另外矽脂油類在價格上也比其他二種來得高。

## C、物理電子系統

電子顯微鏡、質譜儀、分離器、加速器及表面分析器皆屬於此範圍。此類儀器若使用Hydrocarbon油，其無法提供足夠的低蒸氣壓；矽脂油類因其化性亦不適用；因此下列三種油通常被考慮：(1)polyphenyl ether；(2)人工或有機油；(3)perfluoro polyether。

### 1. 電子顯微鏡：

直至今日，用於電子顯微鏡中之真空幫浦油多半是Polyphenyl ether及Perfluoro polyether，依不同之應用而有所選擇。而傳統顯微鏡二者皆可用。Perfluoro polyether因其不會產生聚合物薄膜而較具優點；但下列二種情況之下使用Polyphenyl ether是較佳之選擇：

(a) 抽取真空中任何冷表面上之流體分子凝結物，會妨礙儀器之操作，如x光分光計。此時Polyphenyl ether因其低蒸氣壓而表現較好，其在飽和狀態下約24小時才會形成一層Polyphenyl ether膜。

(b) 幫浦中若使用Perfluoro polyether的話，可能會使高電壓之絕緣體上形成一薄膜導致電暈放電(Corona discharge)；同樣的情形在添加Polyphenyl ether的幫浦中未被發現。

倘若牽涉到成本問題，現今有很多低蒸氣壓之人工合成有機油類可以考慮使用。

### 2. 其他設備：

惟一適用於各方面且能達到超高真空的油類是Polyphenyl ether。部分設備如離入植入中若含有侵蝕性化物，擴散幫浦可使用此種油類。機械幫浦用油則和前面蝕刻部份所討論的相同。

## 四、用油的技術：

### A、換油：

有二種換油情形：

- 1. 必須由一種油換至另一種油。



## 2. 維修時換新油。

迴轉式幫浦換油有下列選擇：(1)純有機油，(2)含添加物之有機油，(3)含全鹵素油(Halogenated fluids)。

其中由(1)換成(2)相當容易，因為(1)的殘餘量會溶入(2)中。若把(1)或(2)換成(3)，則須作一些清潔工作，程度因應用範圍不同而有所差異。在抽取氯氣的幫浦上必須把整個幫浦分解清潔除油；再使用時全部都要用含全鹵素的油及潤滑油。若是其他侵蝕性化物，首先先排油，再通入溶劑清洗幫浦內部，再排掉，然後打開幫浦，利用氣鎖把內部的殘留物排出；此時幫浦中有機油沉積的殘留物較不會對幫浦有明顯的影響。在較乾淨的製程並不必須添加完全純淨的新油，因為殘餘物會和其相混合而些許降低其功能。油位亦須定期檢查。另外為了能持續操作，定期的維修工作亦是必須的。

大部份擴散幫浦用油（除了Perfluoro polyether）是可以相容的，也可以溶於大部份的溶劑；但是在把舊油換成新油時要小心是把低沸點的換成高沸點的油，例如把Silicone oil換成Polyphenyl ether，後者具較高沸點，Silicone oil在高溫時會燒焦且產生氯氣。

一般而言，在較乾淨製程上的擴散幫浦不需要維修，除非是誤用才須分解或加油。但因為裂解會產生相當高的成本損失，所以建議還是做定期保養。

若是其在接近或在大氣壓力下操作，分解幫浦是必須的，因為油類會因溫度升高而分解。Perfluoro polyether此時會分解出毒性氣體，所以在拆內含此類油之擴散幫浦須注意避免吸入；和Perfluoro polyether不同的是其他種類的油在分解後的產生物是像碳一樣的物質（即使是矽脂類，雖然最後生成物是矽顆粒，在近於大氣壓力下操作亦會使其生成類似活性炭粒的物質），清除這些物質可用機器來去除，加

上部份使用噴砂機來清除。

含Phenyl的油類如Phenyl ether，若部份分解將會產生石碳酸(phenol)，亦有毒性。

## B、逆流(Backstreaming)

油氣逆流的現象在機械及擴散幫浦上均會發生。逆流的測量工作近幾年成為一項相當重要的工作，石英晶體微平衡為主要的測量工具，其優點是反應迅速。

逆流可以加以控制（如在入口處加一適當的阱(Trap)），但在迴轉幫浦上發生的逆流現象通常被忽略，一旦迴轉幫浦抽至終極真空，油氣可能在數分鐘內沿著管路跑到真空容器中造成污染。吸附式阱(Sorbent trap)是用於防止迴轉幫浦油氣逆流的最安全的裝置。然而是否需要常對其加熱以恢復其功能？其實此情形只需在有大量氣流進入幫浦中才需要做，否則釋出的油氣又會跑到真空系統中。另外隨著低蒸氣壓油類的使用及更精密的幫浦組合，冷阱(Cold trap)對於擴散幫浦的油氣捕捉度亦越來越有限；但其會加快幫浦抽取水氣的速率。

## 五、結論

機械幫浦在油類的選擇不外是礦油或全鹵素化物油。若是抽取物質具化學侵蝕性則最好加裝適當的Trap及Filter以保護幫浦及維護油的品質。若抽取氣體中氣的濃度高於25%則絕對要用全鹵素油。此油類最適合用於抽取侵蝕性化物的幫浦中，但在幫浦的出口處要小心有毒性的排出物。

現今的擴散幫浦油，除了含石蠟類(Paraffinic)外，皆對化學物質有相當的抵抗能力，故在選擇時多半以經濟性為優先考量。含矽油類並不太適用於物理電子系統。而含全鹵素化物油類因分解會產生鹵素化物，對某些製程有不利的影響。

（本文作者現任職於中美科學公司）