研 究

拡散ポンプ油および真空グリースの二次電子放射*

石 川 和 雄**・後 藤 敬 典**

(昭和43年3月26日受理)

Secondary Electron Emission from Diffusion Pump Oils and a Vacuum Grease

Kazuo ISHIKAWA and Keisuke GOTO

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

(Received Mar. 26, 1968)

Secondary electron emission (SEE) coefficient σ and inelastic reflection coefficient η of Octoil-S, DC-704, and DC-705 have been studied by a pulsed-beam method in the primary range 50~2000 eV. For these three specimens, the maximum values of σ are 2.8, 2.0, and 2.0, respectively, and the primary energies corresponding to the maximum σ are equally 200 eV. The maximum values of η are 0.14, 0.17, and 0.17, respectively. SEE properties of DC-705 are analyzed by using δ - η diagram ($\delta = \sigma - \eta$) and the effective maximum emission depth of true secondaries is determined to be 20~30 Å. The results are compared with those for other molecular substances. It is also shown that the observation of SEE gives a very sensitive method for detecting organic contamination in vacuum systems.

1. 序 言

油拡散ポンプを用いる排気系では、冷却トラップを用いてもポンプ油に起因する試料の汚染を完全に防ぐことはかなり困難である。固体からの電子放射はポンプ油やグリースの汚染によって著しい影響を受けるが、この点に関する研究は電界電子放射¹⁻³⁾および二次電子放射⁴⁻⁶⁾についていくつか行なわれている。しかし汚染量の定量的測定を行なっているものは少ない^{1,3)}。本研究では先づ、真空中で金属面の近くに拡散ポンプ油または真空グリースを置いたとき、金属からの二次電子放射(以下 SEE)が時間とともに如何に変化するかを観測した。このような測定結果を既知膜厚の場合の変化と比較することにより、有機汚染物の定量的検出が可能になると考えられる。

次に三種の拡散ポンプ油の SEE 特性を測定し、既報の他の分子性物質の特性と比較した。従来金属、半導体、および無機絶縁物の SEE については多くの測定が行なわれているが、分子性物質については最近 Matskevich and Mikhailova⁷⁾, Martsinovskaya⁸⁾, Martsinovskaya⁹⁾, および Gill and Hendricks¹⁰⁾ がそれぞれ固体のアントラセン、沃素、芳香族炭化水素、および液状のグリセリンについて測定を行なっているだ

けである。したがって常温で液状の分子性物質である拡散ポンプ油の二次電子の性質をこれらと比較することは有意義であろう。

本研究ではさらに DC-705 の SEE 特性について、各種金属に対して Bronshtein¹¹⁻¹³⁾ が初めて用いた δ - η ダイアグラム法を適用して解析を行ない、真の二次電子の実効最大放出深度、非弾性反射電子の二次電子生成効率等の決定を行なった。分子性物質の真の二次電子の実効最大放出深度に関する測定は従来沃素について Martsinovskaya⁸⁾により、またフェナントレンについて Martsinovskaya⁹⁾によって別の方法によって行なわれているだけである。本論文で用いる主な記号を以下に説明する。

E_p : 一次電子エネルギー,

i_p : 一次電子電流,

i_s : 二次電子電流,

σ : 二次電子放射係数,

δ : 真の(低速)二次電子放射係数 (σ 中のエネルギー 50eV 以下の成分),

η : 一次電子の非弾性反射係数 (σ 中のエネルギー 50eV以上の成分),

λ : 真の二次電子の実効最大放出深度,

d_1 : 非弾性反射一次電子の実効最大放出深度,

また

$$\sigma = i_s / i_p = \delta + \eta.$$

* 昭和41年11月 第7回真空に関する連合講演会および昭和42年4月 第22回物理学会年会で講演。

** 名古屋工業大学計測工学科 (名古屋市昭和区御器所町)

2. 実験装置および方法

実験球は両端にグリース（アビエゾン-M または L）付きの磨り合せをもつパイレックス・ガラス製管球で、その電極系は Fig. 1 (a) および (b) に示すとおりである。(a) は試料の蒸発源が常温の場合、(b) は高温の場合に用いられた。F はタングステン線の一次電子源で、F, W, (PA), A, SI は電子銃を構成している。T は標準試料兼試料蒸着用下地で、厚さ 0.05 mm のタングステン・リボンである。S はコレクタ C-2 からの二次電子を阻止するためのサプレッサで、0.1 mm 径のニクロム 1 号線により約 1.5 mm 角の網目状に作られている。

E-1 は常温蒸発源で、管球 G の外から磁石により矢印方向に可動である。E-2 は通電加熱できるニクロム 1 号板製高温蒸発源で、熱電対によりその温度を測定し、所定温度の $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内に調節することができた。

油回転ポンプとオクトイル-S を用いたブースタ・ポンプおよびヒックマン・ポンプを直列につないで実験球を排気した。高真空側のコックのグリースはアビエゾン-M または L であった。トラップの冷却は一切行なわなかった。蒸着および測定時の圧力は $10^{-6}\sim 10^{-7}$ Torr 台であった。

用いた試料は三種の拡散ポンプ油、オクトイル-S (CEC 社製、ジ-2-エチルヘキシルセバケート)、DC-704 (Dow Corning 社製、ポリシロキサン)、DC-705 (Dow Corning 社製、ペンタフェニル・トリメチル・トリシロキサン) および昭和理化学機械製軟質真空グリース（推定常温蒸気圧約 10^{-6} Torr）である。

試料の常温蒸着の場合はターゲット上の蒸着膜厚が薄くて帯電がほとんど起らないので直流ビーム法により測定した。一次電子電流は $5\times 10^{-7}\text{A}$ 、コレクタはターゲットに対して +50V であった。

試料自身の SEE 特性を測るには、十分な厚さの蒸着膜を必要とするので高温蒸着を行なった。この場合には試料の帯電と電子衝撃による分解を避けるため単一パルスビーム法を用いた。ビーム電流は約 10^{-7}A 、パルス巾は $30\mu\text{S}$ であった。前加速電極 PA を陰極に対して +90V に保ち、ウェーネルト電極の直流バイアスにパルス電圧を重ねることによりパルスビームを発生させた。 σ を測定するときにはサプレッサにターゲットに対して +0.5V を与え、コレクタはサプレッサに対し +50V に保った。 η を測定するときには、サプレッサにターゲットに対して -50V を与え、コレクタはサプレッサに対して +50V に保った。

試料の SEE 特性の測定の手順は次のとおりである。

Fig. 1 Electrodes in an experimental tube used for room-temperature deposition (a) and for high-temperature deposition (b).

F : filament, W : Wehnelt electrode, PA : preaccelerator, A : anode, SI : slit, C-1 and C-2 : collectors, S : suppressor, T : target, E-1 and E-2 : evaporators, Sh : shutter, G : glass wall.

蒸発源が常温の場合 (Fig. 1(a)) には、ターゲットが有機物の汚染を受けない状態を作製 (3.1 参照) した後、真空を破って蒸着源に試料を塗布し、蒸着源をターゲットより後方に位置させて再排気した。ターゲットへの蒸着を行なうときの蒸着源をターゲットの前方 (Fig. 1 の E-1 の位置) に移動し、測定時には後方へ移動した。高温で蒸着する実験 (Fig. 1(b)) の場合も同じ経過で試料の塗布、再排気を行なった。蒸着はシャッターを利用して一定温度で行ない、蒸着時間により膜厚を変化させた。膜厚の決定は付着確率を 1 と仮定して既知の蒸気圧データ¹⁴⁾を用いて計算により行なった。

3. 実験結果

3.1 有機物汚染のない真空の作製

タングステン・ターゲットを $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ で数秒間加熱した後ターゲットを $400\sim 500^\circ\text{C}$ まで冷却しても、SEE はほぼ清浄な表面の値を示し時間的に変化しない。しか

Fig. 2 Effect of baking and electron bombardment of electrodes. The time indicates that elapsed after bombardment.

Fig. 3 σ - E_p and η - E_p characteristics of tungsten.

- ① : present work, ② : R. Warnecke (1936),
③ : A. R. Shul'man *et al.* (1963), ④ : Yu. A. Morozov and
A. R. Shul'man (1964).

し常温へ冷却すると有機物汚染のため SEE は急速に変化する。したがって本研究では先づ、ターゲットが長時間にわたって汚染されない真空状態を作る必要があった。

ほぼ清浄な真空を作るために下記の方法を用いた。先づ電極系附近のガラス壁を $120 \sim 130^\circ\text{C}$ で $4 \sim 5\text{hr}$ ベークし、次にターゲットの数 mm 後方に設けた環状タングステン・フィラメントを加熱するとともに、これに対してコレクタ、サブレッサ、スリット、および陽極に 500V の電圧をかけて 5mA , 7.5hr の電子衝撃を行なった。この際コレクタは 300°C 以上、附近のガラス壁は 120°C 以上に加熱された。電子衝撃の末期にターゲットを $1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ に加熱した。このような処理の後直ちに常温で測定したタングステン・ターゲットの σ - E_p 特性を Fig. 2 の曲線①に示す。次いでターゲットを常温に 15hr 放置すると曲線②がえられ、さらにポンプを止めて 5 日間ターゲットを低真空、常温に放置すると曲線③がえられた。この結果から、グリース付き磨り合わせをもつ実

験球において球全体のベーキングを行なわなくても、常温のターゲット表面を長時間にわたり本実験にとり十分な程度の清浄状態に保ちうるということがわかった。以下に述べる実験はすべてこのような前処理を施した後に行った。

$1200 \sim 1300^\circ\text{C}$ で加熱した後常温で測定したタングステン・リボンの σ - E_p および η - E_p 特性を他の研究者¹⁵⁻¹⁷⁾による結果と比較して Fig. 3 に示す。本実験の結果は約 10% 以内で彼らの結果と一致している。曲線③および④は 5×10^{-9} Torr 以下の圧力の封止球を用いて測られたものである。

3.2 常温蒸着による SEE の時間的変化

真空グリース、オクトイル-S、または DC-704 を塗布した蒸着源 E-1 を Fig. 1 (a) に示す位置に置いたときのタングステン・ターゲットの σ - E_p 特性の時間的変化をそれぞれ Fig. 4, 5, および 6 に示す。実験中、蒸着源もターゲットもともに常温であった。図中の時間は蒸着時間の総計を示し、0 hr の曲線は下地タングステンの特性を示している。

どの試料の場合も変化の傾向はよく似ている。すなわち膜厚増加に伴ない、はじめ全 E_p 領域にわたって σ が増大し、

次いで約 200eV の E_p に山が生じる。この山の高さは次第に飽和するが、 400eV 以上の領域では σ は極大を経て減少する。ある膜厚では約 200eV の山の高さ、タングステンと同じく約 600eV にも弱い山が現われ、また両物質のどちらよりも σ が大きくなることが注目される。変化速度は各試料の蒸気圧の高さに対応してグリース、オクトイル-S、DC-704 の順に大きい。

Fig. 4, 5, および 6 に示されているように、 σ ははじめ急速に変化するが、その変化は次第に緩やかになり、試料自身の特性 (Fig. 7 参照) に達するよりずっと手前で落着く傾向がある。これは蒸発源とターゲットがともに常温にあるため、蒸着と再蒸発により平衡厚みに達するためである。

3.3 拡散ポンプ油の SEE 特性

オクトイル-S、DC-704、および DC-705 の σ - E_p および η - E_p 特性を Fig. 7 に示す。各試料の場合とも、追加蒸着を行なってももはや特性の変化が生じない膜厚に対する測定結果を示してある。蒸着速度を変化しても測

Fig. 4 Variation of σ - E_p characteristics of tungsten by room-temperature deposition of vacuum grease. The time indicates a total time of deposition. Room temperature : 17.0—21.9°C.

Fig. 5 Variation of σ - E_p characteristics of tungsten by room-temperature deposition of Octoil-S. The time indicates a total time of deposition. Room temperature : 24.8—25.8°C.

Fig. 6 Variation of σ - E_p characteristics of tungsten by room-temperature deposition of DC-704. The time indicates a total time of deposition. Room temperature : 22.5—26.0°C.

定結果に違いは見られなかった Fig. 7 から次のことがわかる。(1) σ の最大値 ($\sigma_{\max}$) はオクトイル-S, DC-704, および DC-705 に対してそれぞれ 2.8, 2.0, および 2.0 である。(2) $\sigma_{\max}$ に対応する E_p ($E_{p \max}$) は三試料とも低く 200eV である。(3) σ の山は金属に比べて鋭く, E_p が $E_{p \max}$ をこえると σ は急速に低下する。(4) η の値は三試料とも 100eV 以上では E_p による変化が小さい。(5) η の最大値 ($\eta_{\max}$) は小さく, オクトイル-S で 0.14, DC-704 と DC-705 で 0.17 である。(6) DC-704 と DC-705 の σ - E_p および η - E_p 特性は実験誤差以内で完全に一致する。(7) オクトイル-S は DC-704 と DC-705 に比べて σ は大きい η はわずかに小さい。

3.4 DC-705 の SEE 特性の δ - η 解析

DC-705 を 1.4Å/min の一定蒸着速度で常温のタングステン下地に蒸着し, 種々の膜厚における σ - E_p および η - E_p 特性を次々に観測した。3 回の実験でえられた結果の一例を Fig. 8 および 9 に示す。実験中の室温は 14~15°C であり, 試料のターゲットからの再蒸発は十分無視できる。Fig. 8 に示した薄い膜厚領域での変化は Fig. 6 に示した DC-704 の常温蒸着による変化とほとんど完全に一致している。 σ, η 両特性とも膜厚増加に伴ない DC-705 自身の特性を示す最終特性へ向かって変化する。DC-705 自身の特性は 2000eV までの E_p に対して約 800Å 以上の膜厚に対してえられることがわかる。

Fig. 8 および 9 において, 各膜厚に対する σ - E_p および η - E_p 曲線が最終曲線から外れる E_p の値は大体において一致している。この分離点の膜厚は対応する E_p における非弾性反射電子の実効最大放出深度 d_1 を与える¹¹⁾。Fig. 10 は分離点が比較的明瞭な η - E_p 特性 (Fig. 9) から, d_1 を E_p に対して

Fig. 7 σ - E_p and η - E_p characteristics of Octoil-S, DC-704, and DC-705.

Fig. 8 σ - E_p characteristics of DC-705 evaporated onto a tungsten substrate. The mean film thicknesses of DC-705 : ① 0Å, ② 7Å, ③ 14Å, ④ 28Å, ⑤ 49Å, ⑥ 80Å, ⑦ 120Å, ⑧ 170Å, ⑨ 230Å, ⑩ 330Å, ⑪ 450Å, ⑫ 750Å.

Fig. 9 η - E_p characteristics of DC-705 evaporated onto a tungsten substrate. The mean film thicknesses of DC-705 : ① 0Å, ② 7Å, ③ 14Å, ④ 21Å, ⑤ 28Å, ⑥ 35Å, ⑦ 49Å, ⑧ 80Å, ⑨ 120Å, ⑩ 170Å, ⑪ 230Å, ⑫ 330Å, ⑬ 450Å, ⑭ 600Å, ⑮ 750Å.

プロットしたものである。この曲線の延長が原点を通ることは蒸着膜が緻密で膜厚の均一性が良好であることを示唆している¹¹⁾。Fig. 11は $\log d_1$ と $\log$ との比例性を示しており、したがって E_p 次の関係が成り立つ。

$$d_1 = A \cdot E_p^n \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで d_1 と E_p とをそれぞれ mg/cm^2 、および keV で表わすと、 A は約 $3 \times 10^{-3} \text{mg}/\text{cm}^2$ 、 n は 2.1 ± 0.3 である。この n の値は種々の金属に対して同様の方法で得られた値 $1.2 \sim 1.5^{11-13}$ に比べてかなり大きい。

σ から η を差し引いて δ がえられる。Fig. 8および9から、 E_p をパラメータとして δ - η 関係を描くとFig. 12がえられる。図で膜厚 d は矢印の方向に増加し、同じ印の測定点は同一膜厚に対応している。この図で特徴的なことは、破線で示したように400eV以上の E_p に対しては各曲線が E_p によらずある一定の膜厚で折れ曲ることである。折れ曲りの起る膜厚は3回の実験から20~30Åと決定される。

δ - η ダイアグラムに示された膜厚増加に伴う δ と η との変化は折れ曲り点の膜厚が真の二次電子の実効最大放出深度 λ に等しいと仮定¹¹⁻¹³⁾することによって合理的に説明される。すなわち、図の(a)領域で膜厚増加とともに η が減少するのはDC-705の η がタングステンの η より小さいためであり、200eV以下の E_p に対して η がほとんど変化しないのは両者の η がほとんど等しいためである。(a)領域で膜厚増加とともに η が減るにも拘わらず δ が増加するのは、一次電子と非弾性反射電子による真の二次電子の生成効率がDC-705の方がタングステンより大きいと仮定すれば説明される。膜厚が λ に達するまでは真の二次電子を作るに有効な領域が増加するために δ は増加し続ける。

(b)領域でも(a)領域と同じ理由により η は膜厚とともに減少する。領

Fig. 10 Relation between d_1 and E_p for DC-705 obtained from Fig. 2. d_1 means the effective maximum emission depth of inelastically reflected electrons.

Fig. 11 A log-log plot of Fig. 3.

Fig. 12 A δ - η diagram for DC-705 evaporated onto a tungsten substrate, obtained from Fig. 5. 8 and 9. The arrow shows the direction of increasing film thickness d .

域 λ より深い所で作られた低速二次電子は表面から逸出できない。したがって膜厚が λ をこえて (b) 領域に入ると、直接の一次電子によって作られる真の二次電子の数は一定になる。一方非弾性反射電子によって作られる真の二次電子の数は η が減少するために減少する。すなわち (b) 領域における δ の減少は η の減少によるものである。

上述の説明から、DC-705 における λ の値は $20 \sim 30 \text{ \AA}$ であり、 $400 \sim 2000 \text{ eV}$ の E_p に対してはほとんど E_p に依存しないものと結論される。約 400 eV 以下の E_p では d_1 が λ より小さいために折れ曲りが現われない。

Fig. 12 における曲線の (b) 領域で δ - η 関係が直線的な範囲では、 δ と η との関係は次式により与えられる。

$$\delta = \delta_0 + \delta_1 = \delta_0 + S\eta \quad (d > \lambda) \quad (2)$$

$$S = d\delta / d\eta \quad (d > \lambda) \quad (3)$$

ここで δ_0 は 1 個の一次電子により膜厚 領域 λ 内で作られる真の二次電子の平均数、すなわち直接の一次電子が真の二次電子を作る平均効率であり、 δ_1 は一次電子 1

Table 1. Secondary electron emission properties of DC-705.

E_p (eV)	σ	η	δ	S	δ_1	δ_0	δ_1/δ_0	S/δ_0
400	1.66	0.16	1.50					
600	1.32	0.15	1.17	3.1	0.47	0.70	0.67	4.4
800	1.10	0.14	0.96	2.4	0.34	0.62	0.55	3.9
1000	0.94	0.13	0.81	1.9	0.25	0.56	0.45	3.4
1500	0.72	0.13	0.59	1.4	0.18	0.41	0.44	3.4
2000	0.63	0.13	0.50	1.1	0.14	0.36	0.39	3.1

個あたり非弾性反射電子により作られる真の二次電子の平均数、また S は非弾性反射電子が領域 λ 内で真の二次電子を作る平均効率である。

δ - η ダイアグラムの(b)領域の勾配から S を求め、これに η を掛けて δ_1 がえられる。次に δ から δ_1 を引いて δ_0 がえられる。Table 1 には3回の測定の実値としてえられたこれらの値を σ , δ , および η とともに示す。この表から、 S , δ_1 , δ_0 とも 600eV 以上では E_p の増加とともに単調に減少すること、 δ_1 は δ_0 の約1/2の大きさに達すること、また S/δ_0 は3~4であり、非弾性反射電子の効率が直接の一次電子のそれの3~4倍に達することがわかる。Bronshteinら¹¹⁻¹³⁾によれば、種々の金属に対する S/δ_0 は3~8である。以上の結果から、DC-705においても金属と同様に、非弾性反射電子が真の二次電子を作る上で重要な役割を果していることがわかる。

4. 考 察

4.1 常温蒸着による SEE の時間的变化

拡散ポンプ油または真空グリースの薄膜でおおわれた金属の SEE は膜厚変化に伴って特徴ある変化を示すことが明らかにされた。このような複合系の SEE については前述のように Bronshteinら¹¹⁻¹³⁾によって一般の説明がなされており、その説明は本実験の結果にもよくあてはまる。Fig. 4, 5, および 6 に示した 400eV 以上における変化は彼らのえたチタニウム上のアルミニウム膜およびチタニウム上のシリコン膜の特性¹³⁾と定性的に類似している。Fig. 4, 5, および 6 において 400eV 以上で σ が最大に達する膜厚が真の二次電子の実効最大放出深度 λ を与えることは 3.4 に述べたとおりである。

DC-704 と DC-705 の二次電子的性質がほとんど同じであること (Fig. 7) がわかったが、これは両物質の化学的構造の類似性から理解される。この事実を考慮すると、Fig. 6 の各曲線に対する DC-704 の膜厚は Fig. 8 のデータとの比較から 1 hr で約 5 Å, 10 hr で約 7 Å, 60 hr で約 15 Å と見なされる。

オクトイル-S (Fig. 5) については、現在比較すべき既知膜厚のデータがないが、次の仮定を設けて本実験の場合における単分子層形成時間を概算することができる。(1) 単分子層中でのオクトイル-S 分子の形は立方体であって、表面に隙間なく整列している。(2) 単分子層が形成されるまでは常温のターゲットからの再蒸発が起らない。(3) 蒸発源の温度は 25°C (蒸気圧 5×10^{-8} Torr) であり、付着確率は 1 である。仮定(1)とオクトイル-S の分子量(426)および密度 (0.91 g/cm^3) とから、単分子層の厚さは 9.2 Å と計算される。次に仮定(2)と(3)とから単分子層形成時間は約 50 min となる。したがって σ - E_p 特性の膜厚による変化の比較的初期の段階で単分子層が形成されることがわかる。また DC-704 の場合と同様に、本実験の条件の場合、常温での平衡状態ではオクトイル-S層の厚さは数分子層程度であると推定される。

4.2 拡散ポンプ油の SEE 特性

Martsinovskaya⁹⁾によると van der Waals型の分子間結合をもつ有機化合物は下記のような共通の二次電子的性質をもち、一つのグループに分類される。(1) $\sigma_{\max}$ の値は小さく比較的狭い範囲にある (ポリエチレンの 2.85 からアントラセンの 1.38 まで), (2) $E_{p \max}$ の値が小さい。(3) σ は温度に関係しない, (4) 真の二次電子の実効最大放出深度 λ は比較的大きく一次電子エネルギーに依存する, (5) η は小さいが、化合物を構成している元素の原子番号から期待される値よりは大きい。

本研究でえられたオクトイル-S, DC-704, および DC-705 の測定結果は上記の(1), (2), および(5)の性質と一致する。(3)の性質についてはまだ確かめていない。しかし本研究では DC-705 の λ は 20 ~ 30 Å で小さく、しかも一次電子エネルギーにほとんど依存しないという結果が得られており、(4)の性質と一致しない。

これまで Bronshteinら¹¹⁻¹³⁾によりベリリウムを含む多数の金属について δ - η ダイアグラム法を用いて決定された λ の値は約 10 原子層をこえず、また E_p には依存しない。また半導体であるテルルおよびゲルマニウムにおいても λ が 10 原子層をこえないことが Segal¹⁸⁾ により報告されている。したがって、ここでえられた DC-705 の λ は金属や半導体のそれに近いものであると云える。

しかるに一方、Martsinovskayaらの測定によれば分子性物質の λ は金属に比べてかなり大きく、しかも一次電子エネルギーとともに増加する。彼らは中性下地法を用いて沃素⁹⁾ (下地モリブデン) の λ が $E_p=500, 1000$, および 3000eV に対してそれぞれ 570, 840, および 1100 Å であり、フェナントレン⁹⁾ (下地グラファイト) の λ が $E_p=500$ および 3000eV に対してそれぞれ 500 ± 100 および 800 ± 200 Å であるという結果を得ている。中

性下地とは非弾性反射特性が蒸着試料と同じで $\delta-E_p$ 特性が異なる下地を意味する。彼らは蒸着試料と $\eta-E_p$ 特性がほぼ同じ物質を下地として用いたが、この特性が同じでも非弾性反射電子のエネルギー分布もまた同じであるとは限らない。このことを考慮すると、 $\delta-\eta$ 法の方がより誤りの少ない結果を与えるであろうと考えられる。

Martsinovskaya^{8,9)}の実験条件で本実験の場合と異なる点は、下地を液体窒素で冷却していることと、固体について測定している点である。もし測定が多孔質膜について行なわれれば、えられる λ の値は真の値より大きくなるであろう。

本研究でえられた λ の値の正確さは主として用いた蒸気圧データの正確さに依存すると考えられるが、極端な誤差は含まれていないものと信じられる。また仮に λ の値が多少不正確であったとしても、DC-705における λ の値の一定性は犯されることがない。本研究で DC-705 について得られた λ の値は、われわれの知る限り、分子性物質について $\delta-\eta$ 法により求められたはじめての値である。

5. 結 言

本研究の結果からわかるように、SEE を測定することによって、金属面上に付着した有機汚染物を鋭敏に（平均厚さ数Å程度まで）検出することができる。検出を定量的に行なうには汚染物の種類がわかっていることと、付着膜厚のわかっている試料について別に測定を行なっておくことが必要である。この標準測定において試料の蒸気圧が十分低くない場合には下地を冷却する必要がある。下地としては大抵の金属を用いることができるであろうが、汚染物と SEE 特性の異なる金属ほど敏感であり、また清浄表面の作り易い金属が望ましい。測定は汚染量が少ない場合には十分直流法で行なえるが、分解を考慮して一次電子電流をなるべく小さくすることが望ましい。

拡散ポンプ油の SEE はこれまで知られている分子性物質のそれと多くの点で類似することが確かめられた。しかし真の二次電子の実効最大放出深度 λ については既報の結果とかなりくい違う結果がえられた。その理由は明確でないが、この点に関連して分子性物質の二次電子

の初速度分布が金属の場合¹⁹⁾と同様 E_p によって変化しないかどうかを調べることは極めて有意義であると考えられる。

終りに、本研究の遂行にあたり多大の御好意を頂いた東北大学の日比忠俊、吉田重知両教授、真空装置の製作をお願いした京都大学理学部の春日功氏と名古屋大学工学部の佐藤幸吉氏ならびに実験に協力された本研究室の野沢利雄氏に深く謝意を表したい。

〔文 献〕

- (1) R. A. Heafer : Vacuum 10 (1960) 118, Vakuu-Technik 9 (1960) 37.
- (2) F. Okuyama and T. Hibi : Japan. J. appl. Phys. 4 (1965) 337.
- (3) 高井宗三・松田哲郎 : 応用物理 32 (1963) 930, 34 (1965) 569.
- (4) P. L. Copeland : Phys. Rev. 48 (1935) 96.
- (5) M. Hirashima and S. Miyashiro : J. Phys. Soc. Japan 12 (1957) 770.
- (6) M. J. Vaumoron : Compt. rend. Acad. Sci. 262 (1966) 776.
- (7) T. L. Matskevich and É. G. Mikhailova : Soviet Physics-Solid State 2 (1960) 655.
- (8) É. G. Martsinovskaya, T. L. Matskevich, and G. M. Rubanova : Soviet Physics-Solid State 3 (1962) 2641.
- (9) É. G. Martsinovskaya : Soviet Physics-Solid State 7 (1965) 661.
- (10) J. J. Gill and C. D. Hendricks : J. appl. Phys. 38 (1967) 4310.
- (11) I. M. Bronshtein and R. B. Segal' : Soviet Physics-Solid State 1 (1960) 1365.
- (12) I. M. Bronshtein and R. B. Segal' : Soviet Physics-Solid State 1 (1960) 1375.
- (13) I. M. Bronshtein and B. S. Fraiman : Soviet Physics-Solid State 3 (1961) 1188.
- (14) 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.
- (15) R. Warnecke : J. Phys. Radium 7 (1936) 270.
- (16) A. R. Shul'man, Yu. A. Morozov, and I. N. Petrov : Soviet Physics-Solid State 5 (1963) 614.
- (17) Yu. A. Morozov and A. R. Shul'man : Soviet Physics-Solid State 6 (1964) 726.
- (18) R. B. Segal' : Soviet Physics-Solid States 3 (1962) 1752.
- (19) G. A. Harrower : Phys. Rev. 102 (1956) 340.