クライオポンプを使用した微粒子の製法

阿 部 仁 志*

(昭和54年 8月21日受理)

An Application of Cryopump for the Production of Ultra Fine Particles

Hitoshi ABE

(Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Dahlem, Berlin, West Germany)

(Received August 21, 1979)

1. はじめに

超高真空技術の発達とともに固体表面科学は著しく進展し、単結晶面の研究を中心とする表面科学はすでに確立した分野となっている。しかし、微粒子、超微粒子表面と極低圧のガスとの相互作用の研究はいまだ未踏の分野である¹⁾。

金属微粒子は古くから知られており、1908年にすでに Mie らの金属コロイドの光吸収に関する理論がある²⁾。一方、微粒子の製法に関しては1930年に Pfundによってガス蒸発法が発表されている。1960年代になって金属微粒子の構造に関する体系的研究が名古屋グループによってなされた^{3,4)}。微粒子の物体研究はNMR⁵⁾、表面プラズモンの光吸収⁶⁻⁸⁾、超伝導体のゆらぎ⁹⁾、赤外線吸収¹⁰⁾など精力的になされてきたが微粒子の表面の研究はいまだない。それは微粒子の直径が小さくなる程、表面原子の比が増すために大気成分のガスに対して微粒子が著しく active になり、表面を制御しにくいためである。Fig. 1 に銅微粒子が大気にさらされた時にできる酸化膜を示す。清浄な表面を保ち実験するためには超高真空の chamber に微粒子をじかに集め実験をする必要がある。

微粒子を作るにはいくつかの方法があるがここでは主に直径200 Å以下の微粒子を問題にするため、機械的方法は除かれる。化学的に作った場合には面欠陥、点欠陥が多い。一方ガス蒸発法では熱的に平衡状態で作られるためにこれらの欠陥は少ない^{11,12)}。現在まで使用されてきたガス蒸発法は微粒子を作る chamber と微粒子を集める chamber が同一であって、蒸発した金属を冷却するガスが自然対流するような条件下で作られた⁴⁾。この方法では微粒子を清浄に保ったまま超高真空の chamber に

移し実験する事ができない。そこで自然対流法に代り強制対流法を用いる事になるが、そのためには微粒子生成 chamber と超高真空 chamber との間に強力なポンプが必要となる。ここではクライオポンプを使用した例を紹介したい。

2. クライオポンプ

クライオポンプの特長は小型、軽量であるために容易に装置の中に組み込める。単位面積当りの排気速度は現在存在する真空ポンプの中で最大であり、低真空から超高真空に至る全真空領域の排気が可能である。また排気面はいかなる形状をも取り得る。しかし最大の利点はお

Fig. 1 Oxidation of copper fine particles in a few hours in the air atmosphere.

* マックスプランク研究所フリッツハーバー研究所 (西独ベルリン市)

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus.

そらくクライオ面を常温にもどせば吸着したガスが蒸発してしまうために脱ガスのわずらわしさが無い事である。

Fig. 2 に装置の略図を示す。クライオポンプは直径45 mm, 長さ70 mm の円筒型である。高真空側へは直径8 mm の出口によって通じている。低真空側への排気口は直径1.5 mm から16 mm まで変える事ができる。クライオポンプは continuous flow の原理によって操作され、実験中はアルゴンガスを使用したためにクライオポンプの温度を10K以下に保つようにした。液体ヘリウムの消費は1時間に4 l 程度である。Fig. 3 に微粒子生成chamber へガスを導入した時の高真空側の圧力変化を示す。この際、クライオポンプの排気口径は3 mm であり、高真空側には 100 l/s の油拡散ポンプを用いた。分光実験の際には、高真空側の排気は4.2K のクライオポンプと分子ポンプが用いられている。

ガス流入が0.2 Torr l/s 程度までは高真空側に圧力の変化がみられないが、それ以後はガス流入量に比例して圧力は増加する。ガス流入を止めるとほぼ同時に圧力は以前の状態にもどる。

クライオポンプの排気速度が高いために微粒子生成のchamber ($P=0.1 \sim 10$ Torr) から微粒子はガスといっしょにコサイン分布ではなく断熱膨張によってコリメートされた流れとなって高真空側へ至る。

3. 銀微粒子の生成

銀微粒子の流量は水晶発振器によって測定される。

Fig. 4 に銀微粒子の流量を示す。ヒートボートの温度(1150°C~1350°C), chamber の圧力(0.1~10 Torr)を変化させる事により微粒子の流量を急激に増減できる事

がわかる。chamber の圧力が0.1から1 Torr くらいまで増加すると流量が3 倍くらい増え、3 Torr の辺で最大になりその後圧力増加と共に流量は若干減少するがさらに圧力を増すと最大流量に近づく。ヒートボートの温度を1150°Cから1250°C, 1350°Cと増加させると銀微粒子の流量は銀原子の蒸発量が増加する分単調に増加する。chamber からクライオポンプへの導入口を3 mm から8 mm にするとガスの流れが早くなるために圧力のより低い所で銀微粒子の流量の急増がみられるが、圧力の高い所ではほぼ3 mm 径の時と同じ値になる。

微粒子の形状は銅のメッシュの上に30Å程の非晶質カーボンが付いているプレパラートによって捕えられた微

Fig. 3 The pressure in the UHV chamber as a function of the gas admittance rate to the cryopump.

Fig. 4 The flow rate of silver microcrystallites as a function of the pressure in the chamber, the oven temperature, and the aperture diameter.

粒子を電子顕微鏡で観測する事によって決定された。クライオポンプの導入口径を12 mmから3 mm まで変える事によって平均直径 $\sim 10 \text{ \AA}$ (1)から $\sim 80 \text{ \AA}$ (4)までの銀微粒子を作る事ができた (**Fig. 5**)。微粒子の物性量への寄与は、微粒子の個数に比例する事よりも、むしろ微粒子の自由電子総数すなわち原子数に比例する事の方が多い。例えば銀微粒子の表面プラズモンのピーク位置、半値幅などは、微粒子の大きさにするどく依存するが、 $10 \text{ \AA}$ の銀微粒子は $100 \text{ \AA}$ のそれに比べて表面プラズモンの吸収強度は千分の一にすぎない。IR, ESR, NMR 等々の吸収強度に於ても同様である。したがって粒径が r と $r + \Delta r$ の間にある全微粒子のもつ原子の総数 (微粒子の総質量) の分布を知る事が不可欠である。それを質量分布として点線で示した*。Fig. 5 から判るように、分布 (実

* この分野は、比較的新しいために用語が統一されていない。ここでは、数分布 (number distribution) を微粒子の数 vs. 微粒子の直径と定義し、それに対して質量分布 (mass distribution) を微粒子の数 $\times R^3$ vs. 微粒子の直径とした。

Fig. 5 Micrographs and histograms of the silver microcrystallites. Solid lines show the number distribution and dotted lines show the mass distribution, where the number of silver atoms in microcrystallites $\times R^3$ vs. the diameter ($2R$) is taken as the mass distribution. A number of physical properties of microcrystallites are not determined by the number distribution but by the mass distribution.

線)と質量分布には大きな差が認められる。それ故に、目的に応じて良い数分布、又は質量分布を持つ微粒子を作製する必要がある。

微粒子の直径は、同一のヒートボート温度ではガス圧が高い程、クライオポンプへの導入口径が小さい程(微粒子生成 chamber 内での冷却ガスの流れが遅い程)、同一のガス圧ではヒートボートの温度が高い程大きくなった。この微粒子の大きさは定性的には次のように説明できよう。

結晶成長の理論によれば¹³⁾、過冷却下にある蒸気物質が安定した固体粒子となり得る臨界核の大きさ r^* は次式によって与えられる。

$$r^* = \frac{2\sigma M}{\rho RT \ln(P_0/P_g)}$$

ここで σ , M , ρ , P_0 は表面張力、分子質量、凝縮相の密度、ヒートボートの温度 T_0 での銀蒸気圧力であり P_g は冷却ガスふん囲気中での臨界核の銀蒸気圧力である。この式を若干変形すれば

$$r^* = \text{Const.}/\Delta T; \Delta T = T_0 - T_g$$

となる。ここで T_g と T_0 はヒートボート中の銀の温度と冷却ガス中での銀の臨界核温度である。この式から ΔT を制御すれば臨界核の大きさを制御でき、微粒子の大きさを決める事ができる。臨界核の大きさが即微粒子の大きさを決めるとは現状では断定できないが、この実験の圧力領域で微粒子の大きさが臨界核の大きさに単純に比例すると仮定すれば、小さな微粒子を作りたい時は小さな臨界核になるような作製条件を選べばよい事になる。上の式で ΔT をなるべく大きく取ればよい。すなわち蒸発した銀原子が冷却ガスに当たり冷却され、臨界核を生成する温度が低い程よい。この実験ではクライオポンプへの導入口を大きく取り、冷却ガスの流量を大きくする、又はガス圧を低く採りヒートボートの回りの温度勾配を大きくすればよい。微粒子の大きさは、これらの条件に加えて核生成ゾーンにおける蒸発原子の密度にも

大きく依存する。密度が高ければ臨界核を中心に容易に大きな微粒子に成長できるからである。したがって小さな微粒子を作りたい時には、ヒートボートの温度をなるべく低く取る事も必要となる。

自然対流法で作った金属微粒子は、よく数個から数百個鎖状になる。しかし強制対流法では、微粒子1個1個完全に分離して作製することができた。

4. 結 語

強制対流法は自然対流法に比べて微粒子の大きさを制御しやすい、微粒子生成 chamber から大気成分ガスにさらす事なく直接、超高真空装置へ微粒子を導入する事ができるなどの利点をもつ。この強制対流法はクライオポンプを用いる事によって実現された。

〔文 献〕

- 1) 恩地：応用物理, **48** (1979) 477.
- 2) G. Mie: Ann. Phys. **25** (1908) 377.
- 3) K. Kimoto, Y. Kamiya, M. Nonoyama and R. Uyeda: Jpn. J. Appl. Phys. **2** (1963) 702.
- 4) S. Yatsuya, S. Kasukabe and R. Uyedy: Jpn. J. Appl. Phys. **12** (1973) 1675.
- 5) 益田：日本物理学会誌, **30** (1975) 536.
- 6) R. H. Doremus: J. Chem. Phys. **42** (1965) 414.
- 7) D. M. Mann and H. P. Broida: J. Appl. Phys. **44** (1973) 4950.
- 8) H. Abe and W. Schulze: Chem. Phys. to be published.
- 9) S. Kobayashi, T. Takahashi and W. Sasaki: J. Phys. Soc. Jpn. **36** (1974) 714.
- 10) C. G. Granqvist, R. A. Bunrman, J. Wyns J. Sievers: Phys. Rev. Lett. **37** (1976) 625.
- 11) U. Kreibig: Z. Phys. **B31** (1978) 39.
- 12) C. G. Granqvist and R. A. Buhrman: J. Appl. Phys. **47** (1976) 2200.
- 13) 西岡：日本物理学会誌, **30** (1975) 116, 515.