真空装置内吸着現象の研究法としての Thermal Desorption について

辻 泰*

(昭和39年4月17日 受理)

Thermal Desorption as a Method of Study on the Adsorption Phenomena
in High Vacuum

Yutaka TUZI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo, Azabu-Shinryudocho, Tokyo, Japan)

1. まえがき

真空装置のガス出しをする目的で、器壁の温度を上げてゆくと、真空度の変化にいくつかのピークが表われることがある。もっとも単純な場合としては、ガラス、金属等の真空用材料のガス放出特性をしらべる目的で、これらの試料の温度を上げてゆくと、ガス放出速度にいくつかのピークが表われることがある。このような真空度またはガス放出速度のピークと温度との関係は、吸着、吸蔵気体の離脱の活性化エネルギーによってきまって来ることは想像にたぐない。しかし同時に、その関係は「吸着が分解をともなっているかどうか」とか「離脱の活性化エネルギーが吸着量によって変るかどうか」、というような吸着の型によっても変化するので、相当複雑なことになっているはずである。さらに真空装置のガス出しの場合などには、器壁の表面状態も、そこに吸着している物質も不明であるから、真空度変化のピークと温度との関係を無理につけて見たところで、あまり意味がないと考えられていた。

一方、タングステン、モリブデン等の耐熱性金属で、酸化物の蒸気圧が比較的高い物質は、フィラメントにして、超高真空中で白熱することによって、清浄な表面を作ることができる。このような清浄表面に窒素、水素、一酸化炭素等の高純度の気体を吸着させた後、急にフィラメントを白熱することによって吸着気体を放出させ、その吸着量を測定する方法はフラッシュ・フィラメント法と呼ばれている。フラッシュ・フィラメント法は、最初 Hagstrum⁽¹⁾ によって、極低圧の測定と吸着に活性な気体の残留量の推定という実用的見地から使用されたが、その後 Becker⁽²⁾, Hartman⁽³⁾ によって清浄タングス

テン表面への窒素の吸着の研究に使用され、吸着研究の一つの有力な手段として、認められるようになった。このとき sticking probability という概念も始めて導入されたのである。タングステン表面への窒素の吸着に、物理吸着(分子状吸着)と化学吸着(原子状吸着)があるという考えは、Becker の研究によって推定されていたが、Ehrlich Hickmott^{(4), (5), (6), (7)} 等は窒素を低温で吸着させることと、応答速度の速い測定器を使用することによって、実際にいろいろな強さの離脱の活性化エネルギーを持った、いろいろな型の吸着が存在することを認め、下地の構造とも関連づけて精力的な研究をすすめている。彼等は、窒素のほか水素⁽⁸⁾、一酸化炭素⁽⁹⁾ 等の吸着についても研究し、またフィラメントをフラッシュした時の真空系内の圧力変化のピークと温度との関係が、系の排気の時定数によってどのように変るか、という点についても考察をすすめている。最近フィラメント法は、Leck 及び Carter⁽¹⁰⁾, Kornelsen⁽¹¹⁾ 等によって、イオン化して金属にたたき込まれた稀ガスの吸着状態の研究や、Redhead⁽¹²⁾ によるタングステンへの一酸化炭素の吸着の研究に利用されている。

Redhead の研究は、Becker, Ehrlich, Hickmott 等のフラッシュ・フィラメント法と少し違って、フィラメントをフラッシュするのではなく、約 35°C/sec の速さでゆっくりと温度を上昇させ、吸着 CO の離脱のスペクトル (desorption spectrum) を観測している。そしてこのような場合に測定された真空度の変化と吸着状態との関係づけは、Redhead⁽¹³⁾ と Carter⁽¹⁴⁾ とによって、ほとんど同時に独立になされ、Vacuum 誌上に相ついで発表された。

Redhead や Carter の理論的考察は、フィラメントの温度上昇速度がゆっくりしている場合も含めているので

* 東京大学生産技術研究所 (東京都港区新電土町 10)

第1図 Thermal Desorption の実験装置の一例

第3図 タングステンに吸着した CO の Thermal Desorption Spectrum, τ が小さい場合の例

Thermal Desorption法(熱脱着法)と呼ぶのが良いであろう。この方法は、適当な条件下でおこないさえすれば、フィラメントからの気体の離脱だけでなく、真空容器や真空用材料のガス放出曲線の解釈に应用することができると考えられる。また得られた結果は、脱ガスという観点から見れば、実用上有用な資料を提供することになると思われるので、以下にその原理と真空技術への応用についてのべることにする。

2. フィラメントによる Thermal Desorption 法の例

フィラメントを使った Thermal Desorption 法の装置の一例を第1図に示す。この装置は Redhead が多結晶タングステン表面への CO の吸着状態を Thermal De-

第2図 タングステンにイオン化して吸着させたアルゴンの Thermal Desorption Spectrum, $\tau \rightarrow \infty$ の例

sorption 法によって研究する目的で作ったもので¹²⁾、排気にはソーブションポンプ (Linde 13X を使用) とイオンポンプを使用している。この装置の到達真空度は 4×10^{-11} Torr といわれている。もちろん排気には拡散ポンプを使用してもよいので、Becker, Ehrlich, Hickmott, Law¹³⁾、および、Carter and Leck などは水銀または油の拡散ポンプを使っている。

Thermal Desorption 法で吸着状態をしらべるには、最初超高真空中で吸着用フィラメントを高温加熱し(たとえば、 2500°K で16時間加熱し、つぎに 2200°K に1秒間保つフラッシングを10秒間隔で幾十回おこなう)、十分清浄にした後、気体を導入してフィラメントに吸着させる。つぎにフィラメントの温度を、時間に対して一定の関係で上昇させ、そのときの圧力変化を記録し、これを解析するわけである。

吸着現象そのものの研究のために Thermal Desorption法を使用する場合は、普通は気体を一定速度 L (ケ/sec) で流し込み、同時に一定速度 S (l/sec) で排気して、ある平衡圧 P_{eq} (Torr) を保ちながら実験する。この場合

$$L = KSP_{eq} \quad \dots\dots\dots (1)$$

の関係が成立する。ここで K は、その温度で 1 Torr l 中の分子の数である。

表面積 A (cm^2) のフィラメントの温度を上げていって、吸着気体を離脱させたとき、吸着気体の離脱速度 N (ケ/ cm^2/sec)、装置の容積 V (l) とすれば

$$AN(t) + L = KSp + KV \frac{dp}{dt} \quad \dots\dots\dots (2)$$

となる。この式では離脱気体のフィラメントおよび器壁への再吸着がないと仮定している。フィラメントに関しては温度の上昇にともなう、エネルギーの小さい吸着から離脱してゆくから、再吸着はおこらないと考えてよく、この仮定は大体正しい。器壁についても、Thermal

第1表 Desorption Rate Curve から導かれる関係

極大になる温度	一次反応の離脱の活性化エネルギー(吸着量に無関係な場合)
極大になる温度と吸着量の関係	二次反応の離脱の活性化エネルギー(吸着量に無関係な場合) 反応次数の判定、離脱の活性化エネルギーが吸着量の関数かどうかの判定
Curve の形、面積	反応次数の判定、離脱の活性化エネルギーが吸着量の関数かどうかの判定
β と T_p の関係	一次反応の E (吸着量に無関係な場合)

Desorption を開始する前に十分吸着平衡に達するよう気をつければ、再吸着は多くの場合問題にならないくらい少ない。しかし、室温のガラス装置で水素と CO を取り扱うときには、器壁への吸着が無視できないことが知られている。

いま $p^* = p - p_{eq}$ とおくと (2) 式は

$$\frac{dp^*}{dt} + \frac{p^*}{\tau} = aN(t) \dots\dots\dots (3)$$

$$a = A/kV, \tau = V/s$$

となって、次のような2つの極端な場合を考えることができる。

(i) S が小で $\tau \rightarrow \infty$ の場合、 $\frac{dp^*}{dt} = aN(t)$

温度上昇速度が非常に速い場合 ($> 10^3^\circ\text{K/sec}$)
や不活性気体の場合はこのようになる。

(ii) S が大で、 $\tau \rightarrow 0$ の場合 $p^* \div a\tau N(t)$ となる。

第2図は、タングステンにイオン化して衝突吸着させたアルゴンの Thermal Desorption Spectrum¹¹⁾ で、不活性気体であるために、器壁への吸着も考慮した有効排気速度を 10^{-3} l/sec, τ を 10^8 sec 程度におさえた場合のものである。この場合は (i) の条件があてはまるので、 $\frac{dp^*}{dt} (= aN)$ の温度変化が示してある。入射イオンのエネルギーによってピークの位置と吸着量が変わることがわかる。(ii) の条件を十分みたすような実験は少なく、大抵は (iii) の条件に近いが不十分であるということが多い。第3図は第1図の装置でタングステン表面への CO の吸着状態をしらべたときの Desorption Spectrum¹²⁾ である。この場合も (ii) の条件を十分みたしてはいない。しかし、CO の吸着状態にいくつかの吸着のエネルギーのことになったもののあることがわかる。

3. 離脱速度曲線の解釈

第2,3図 にあげたような離脱速度曲線から離脱の活性化エネルギーとか、離脱反応の次数とかを求めるためには、吸着媒(第1,2,3図の場合にはフィラメント)の温度 T を時間 t に対して

$$T = T_0 + \beta t \text{ (linear variation)}$$

または

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \alpha t \text{ (reciprocal variation)}$$

のように変化させると解析に便利である。ここに α と β は温度上昇速度をあらわす定数である。

吸着状態が単一の場合の離脱速度曲線は、一ヶの極大を持った簡単なものになる。そして、極大になる温度、吸着量、曲線の形からは、第1表のような関係がわかる。しかし一般には、離脱速度曲線は、いくつかの極大を持つ第2または3図のようなものになるので、曲線の形や、吸着量(曲線の面積から求める)を必要とする関係は、実際上解析に使用することが困難である。そこで、ここでは、主として極大になる温度と離脱の活性化エネルギーについて解説をすすめることにする。その他の場合については、文献 (13), (14) 参照されたい。

単位表面からの吸着気体の離脱速度 $N(t)$ は、

$$N(t) = -\frac{d\sigma}{dt} = \nu_n \sigma^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \dots\dots (4)$$

とあらわすことができる。ここで、 N は離脱反応の反応次数、 σ は吸着量、 ν_n は反応の速度定数、 E は離脱の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

第4図 離脱速度の温度による変化。 $T = T_0 + \beta t$ の場合。一次反応 ($E = 91.5$ kcal/mole) と二次反応 ($E = 87$ kcal/mole) の差を示す。

第5図 一次反応で $T = T_0 + \beta t$ の場合の E と T_p の関係。

第6図 一次反応で $\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \alpha t$ の場合の E と T_p の関係。

3.1 温度変化が linear variation の場合

E が σ に無関係だとすると、離脱速度曲線の極大と温度の関係は、(4)式の T に $T = T_0 + \beta t$ を入れ、 $\frac{dN}{dt} = 0$ を取ることによって求まる。その結果は、極大になるときの温度 T_p とすると

一次反応の場合 ($n=1$)

$$\frac{E}{RT_p^2} = \left(\frac{\nu_1}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

二次反応の場合 ($n=2$)

$$\frac{E}{RT_p^2} \left(\frac{2\sigma_p\nu_2}{\beta} \right) \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad \dots\dots\dots (6)$$

となる。ここで σ_p は極大になったときの吸着量である。曲線の形の解析によると、極大になったときの離脱速度 N_p で normalize した離脱速度と温度の関係は、温度変化が linear variation のときには、第4図のようになって、一次反応の場合 T_p に対して非対称、二次反応の場合対称であることが示されている。そこで二次反応の場合 σ_p は Thermal Desorption を開始したときの吸着量 σ_0 の $\frac{1}{2}$ として近似することができる。 $\sigma_p/\sigma_0 = \frac{1}{2}$ を(6)式に入れると

$$\frac{E}{RT_p^2} \div \frac{\sigma_0\nu_2}{\beta} \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。

(5)式は σ に無関係であるから、一次反応で E が吸着量に無関係な場合には、 E は T_p の測定のみから求めることができる。 $\nu_1 = 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ と仮定して(5)式から求めた E と T_p の関係は 第5図 のようになる。もっとも(6)式より

$$\frac{E}{RT_p} + 2 = \frac{d(\log \beta)}{d(\log T_p)} \quad \dots\dots\dots (8)$$

の関係があるから、 E は β を変えて $\log \beta$ と $\log T_p$ とを図示することによっても求めることができる。しかし、この方法によって十分な精度を得るためには β を少なくとも二桁の範囲で変えねばならない。

二次反応の場合には、 σ_0 は時間の関数としての離脱速度曲線のかこむ面積から求めることができるので、 $\log(\sigma_0 T_p^2)$ と $1/T_p$ の関係を図示すると、 E/R の傾斜を持った直線が得られるはずである。そこで、 T_p が吸着量によって変化する場合には、 $\log(\sigma_0 T_p^2)$ 対 $1/T_p$ の関係を図示し、これが直線になれば二次反応で E は σ に無関係、直線にならなければ E は σ によって変化すると考えることができる。

3.2 温度変化が reciprocal variation の場合

前節と同様の手続きによって

$$n=1 \text{ の場合 } \frac{E}{R} = \left(\frac{\nu_1}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$n=2 \text{ の場合 } \frac{E}{R} = \left(\frac{\nu_2\sigma_0}{\alpha} \right) \exp \left(-\frac{E}{RT_p} \right) \quad \dots\dots\dots (10)$$

第2表 α と β の比較 300°K→2400°K

α	β	t_s
2.86×10^{-3}	2.1×10^3	1
2.86×10^{-4}	2.1×10^2	10
4.76×10^{-5}	3.5×10^1	60

第7図 圧力-温度曲線の τ による変化。
一次反応で $E=35 \text{ kcal/mole}$, $\nu=10^{13} \text{ sec}^{-1}$
 $T_0=300^\circ\text{K}$, $T=T_0+\beta t$ ($\beta=2\times 10^3 \text{ K/sec}$)

が得られる。このときも $\sigma_p/\sigma_0=1/2$ になることがわかっている。(9)式は(6)式同様 σ に無関係であるから、 $\nu_1=10^{13} \text{ sec}^{-1}$ を入れて、 E と T_p の関係を作ると第6図のようになり、 E は T_p のみから求めることができる。

第5,6図は Redhead がフィラメントを 300°K から 400°K に加熱する実験の目的で作ったものであって^{(12),(3)}、 α と β の関係は第2表のようになる。これらの図から見ると、同じ E に対する T_p の値は reciprocal variation の方が linear variation より少し高い。

3.3 τ が中途半端な場合

以上の考察は、2 で示した (i) または (ii) の条件で測定した曲線についてのものであるが、ある程度の排気速度を持った装置では、Thermal Desorption 中の圧力と温度の関係がくずれて来る。たとえば一次反応で $E=35 \text{ kcal/mole}$, $\nu_1=10^{13} \text{ sec}^{-1}$, $T_0=300^\circ\text{K}$, $\beta=2\times 10^3 \text{ }^\circ\text{K/sec}$ の場合には、 $\tau(=V/S)$ によって圧力-温度曲線が第7図のように変化する。 N/σ_0 の曲線と比較して見ると、排気速度 S が大になると (τ が小になると) 圧力が極大になる温度が N/σ_0 が極大になる温度 T_p に近づき、 S が小になると、 dp/dt が極大になる温度が T_p に近づくことが良くわかる。温度変化が reciprocal variation の場合にも同様の関係が得られている。とくにフラッシュ・フィラメント法の場合には、フィラメントの両端に一定電圧を加えたときに温度変化が reciprocal variation に近くなるので、この場合の τ とピークとの関係は Ehrlich によっても研究されている⁽¹⁶⁾。

4. 真空技術への応用

以上述べたように、Thermal Desorption 法によって

第8図 硼珪酸ガラス表面に吸着した D.O.P. の Thermal Desorption Spectrum.

吸着状態をしらべるのは、原理的にはいろいろな場合に対して可能であるが、実際には解析に困難がともなっていて、どんな場合にも適用できるというものではない。従来の研究も、タングステン表面への窒素または水素の吸着のように、比較的単純な物質同志の場合とか、稀ガス類のように単原子気体で、離脱後の装置内での反応が無視できるようなものについてのみ、十分行われたといえるにすぎない。しかし、CO のように、ほかの方法による研究で、吸着離脱が分解をともなわないで起こることが、ある程度たしかめられているものには、この方法の適用は有効である。

真空装置内でおこる吸着現象は、不明確な表面の上に、水素、窒素、一炭素、炭酸ガス、有機化合物類など雑多なものが吸着すると考えられる。したがって、Thermal Desorption 法を使って、定量的な完全な結果を得ようとしても無理である。しかし、実用的な立場から、見かけ上であっても、離脱の活性化エネルギーがどの程度のものが、どの位吸着しているかということがわかると、排気のスケジュールをつくるうえに相当有力な資料になると考えられる。これは離脱の活性化エネルギーという言葉を使わなくても、ある速度で温度を変えていった場合、どのような温度で、どの位の量の放出がおこるかという形で言いあらわしてもよいと思う。

このような観点に立って、高真空中で 450°C に加熱排気した硼珪酸ガラスの表面に di-2-ethyl hexyl phthelate (D.O.P.) を吸着させ、その Thermal Desorption のスペクトルを取ったのが第 8 図である¹⁷⁾。装置全体を液体窒素で冷却して、D.O.P. に対する有効排気速度を極端に速くし、試料ガラスの表面のみを加熱して、電離真空計によって D.O.P. の離脱速度 (圧力をではない) を直接測定するように工夫した装置を使用している。Fig. 8 を見ると明らかに二つのピークがあり、離脱反応が一次反応で、活性化エネルギーが一定であると仮定すれば、(6)式または第 5 図によって、A のピークは $E=22$ kcal/mole, B のピークは $E=27$ kcal/mole となる。D.O.P. の蒸発熱は 22.0 kcal/mole であるから¹⁸⁾、A のピークはガラス表面に物理吸着していたものであることが推定される。B のピークがあることは、高真空中で十分加熱排気したガラス表面には、強く吸着した D.O.P. 分子も存在することを示している。

このような測定を実際の真空装置内でおこなうには、一様に冷却と加熱 (温度上昇速度をコントロールできること) する表面を装置内に作り、離脱して来た気体が装置内にいつまでも残って back ground になるのを防ぐため、大排気速度で排気し、電離真空計 (high speed 型) 電極の試料面に対する方向を適当に取って、Thermal Desorption の離脱速度を直接測定するような方法を取ることが有効であろう。

こうして求めた離脱速度曲線の隣り同志のピークが分解できないようなときには、離脱の活性化エネルギーの上限と下限を推定し、その間をできるだけ細かく区切って各エネルギーを持つ吸着については一次反応で離脱するという仮定を立て、実験と同じ上昇速度で温度を上げたときの離脱速度曲線を数値計算によって求め、その組合せと実測の離脱速度曲線との比較から、各エネルギーに対して逆算するという方法も取られている。この方法は非常に努力がかかるが、電子計算機などを利用し、Carter

Leck によって、イオン化した不活性気体の吸着の研究に利用されている¹⁹⁾。

〔文 献〕

- (1) H. D. Hagstrum : *Rev. Sci. Instr.*, **24** (1953) 1122
- (2) J. A. Becker : *Advances in Catalysis*, **7** (1955)
J. A. Becker : *Solid State Physics*, **7** (1955) 135
- (3) J. A. Becker and C. D. Hartman : *J. Phys. Chem.*, **57** (1953) 157
- (4) G. Ehrlich : *Phys. Chem.*, **60** (1956) 1388.
- (5) T. W. Hickmott and G. Ehrlich : *J. Phys. Chem. Solids.*, **5** (1959) 47.
- (6) G. Ehrlich : *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 29.
- (7) G. Ehrlich : *J. Chem. Phys.*, **36** (1962) 1171.
- (8) T. W. Hickmott : *J. Chem. Phys.*, **32** (1960) 810
- (9) G. Ehrlich : *J. Chem. Phys.*, **34** (1961) 39.
- (10) G. Carter and I. H. Leck : *Proc. Roy. Soc.* **261A** (1961) 303.
- (11) E. V. Kornelsen : *8th Nat. Vac. Symp. Trans.* (1961) 281 (Pergamon Press).
- (12) P. A. Redhead : *Trans Farad. Soc.*, **57** (1961) 641.
- (13) P. A. Redhead : *Vacuum* **12** (1962) 203.
- (14) G. Carter : *Vacuum* **12** (1962) 245.
- (15) J. T. Law : *J. Phys. Chem.*, **59** (1955) 543.
J. T. Law and E. E. Francois : *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **58** (1954) 925.
J. T. Law and E. E. Francois : *J. Phys. Chem.* **60** (1956) 353.
- (16) G. Ehrlich : *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 4.
- (17) 富永、辻 : 真空中に投稿予定
- (18) 石井、中山 : 真空 **1** (1958) 222.