分子クラスタと膜凝縮速度に関する研究*

青 木 功^{*1}, 小 竹 進^{*1}

Study of Cluster Size Effects on Film Condensation

Isao AOKI and Susumu KOTAKE

Using a pulsed free expansion jet of gaseous molecules (Ar, CO, CO₂, NO, N₂O), effects of large-size clusters on film condensation were studied experimentally. The cluster size was measured with a quadrupole mass spectrometer and a reflective TOF mass spectrometer by taking into account the fragmentation effects due to the ionization process. Large size clusters were obtained by increasing the source pressure and decreasing the temperature. The condensation rate or sticking probability of clusters first increased and then saturated to the some extent with increasing the cluster size.

Key Words: Cluster, Condensation, Film Growth, Mass Spectroscopy, Pulsed Free Jet

1. 緒 言

物質の固相生成および熱エネルギー輸送の基礎過程である凝縮現象は、簡単には、原子あるいは分子が凝縮相表面に凝集し、ついでその凝縮相に変化していく過程であると考えられる。しかし、その凝集過程および凝縮相に変化していく過程はそれほど単純ではない。そこでは、原子あるいは分子1個1個が順々にこうした過程を行うということではなく、多くの粒子が時間的、空間的に作用し合い非常に複雑な過程を経る。この複雑な過程は通常クラスタ過程として理解されている。しかし、クラスタも単原子あるいは単分子に近いものから凝縮相そのものに近いものまで存在し、多種多様である。

したがって、こうしたクラスタが凝縮過程に果たす役割も多様であり、クラスタのサイズ(大きさ)や構造およびエネルギー状態によって大きく異なることが予想される。2分子のクラスタであるダイマについての自由噴流飛行時間法(TOF)を用いた膜凝縮の実験では、その凝縮膜生成速度はモノマに比して大きいことが示されている⁽¹⁾。この効果はダイマーの内部自由度

によるものと理解される。凝縮は並進運動エネルギーの消滅を必要とするが、回転や振動運動の内部自由度がある場合は並進運動との交換ができ、その減少を容易にするからである。

しかし、このようなクラスタの凝縮促進効果はクラスタサイズが大きくなるとどのようなものかということ、凝縮素過程の理解とともにその制御の点からも重要である。ここでは、このような見地から、大きなサイズのクラスタが膜凝縮にどのような効果をもつかということ調べることを目的とした実験的研究を行った。まず、大きなサイズのクラスタ生成にはパルス形自由噴流を用いて、その生成クラスタの特性(クラスタのサイズ分布とパルス時間、パルス圧、パルス周期との関係)を調べた。ついで、この生成クラスタを用いて薄膜凝縮実験を行い、クラスタサイズと薄膜凝縮速度との関係を調べた。試料気体としては、Arなどの希ガス、CO, NO, CO₂, N₂Oなどについておもに調べた。

2. パルス自由噴流によるクラスタの生成

自由噴流の膨張冷却によるクラスタの生成は噴流源圧力 p 、温度 T およびノズル径 d によって大きく左右され、実験結果によるとサイズ n の生成クラスタ濃

* 原稿受付 1995 年 3 月 16 日。

^{*1} 正員、東京大学工学部 (〒113 東京都文京区本郷 7-3-1)。

度 A_n は $d^a p^b T^c$ ($a=0.5\sim 0.8$, $b=1$, $c=-2.2\sim -2.5$) に比例する。したがって、クラスタの生成濃度を大きくするためには、ノズル径、気体源圧力を大きくするか、気体源温度を小さくすればよい。しかし、一方で噴流背圧を一定の真空度に保つ必要があることから、真空ポンプ能力からの制限を受け、ノズル径、気体源圧力をある程度以上に大きくすることはできない。

Fig. 1 Pulse nozzle

い。ここで気体源圧力を大きくするために、噴流を間欠的に噴出する方法-パルス自由噴流が考えられる。

図1はパルスノズルの詳細であり、スプリングにより機械的に閉鎖しているノズル出口を電磁コイルにより開閉して、パルス噴流を得る機構になっている。使用したノズル径は0.8mm、パルス時間は150~800 μs 、パルス間隔周期は0.1~10.0 Hzであり、この条件で噴流源圧力が10~30 atm のとき噴流出口真空度を $10^{-3}\sim 10^{-4}$ torr に保つことができる。図2は全体の実験装置である。

この気体源圧力では相当大きなクラスタ生成が考えられ、大きなサイズ分布の測定が必要である。クラスタサイズ分布の測定には、赤外分光分析などの非接触法が最適であるが、クラスタサイズの定量的な測定までは今のところ至っていない⁽²⁾。他の方法としては、四重極形質量分析法、リフレクトロン形飛行時間(TOF)形質量分析法が考えられる。これらはクラスタをイオン化して、そのイオンの電場による運動がイオン質量に関係することを利用している。イオン化エネ

Fig. 2 Experimental apparatus for cluster formation and film condensation

Fig. 3 Distribution of cluster size: effects of source gas pressure

ルギーはクラスタの結合エネルギーより1けた以上も大きいために、これらの方法はつねにイオン化によるクラスタの分解を考慮しなければならないという大きな問題がある。

ここでは、まず、質量分析範囲が広いリフレクトロン形飛行時間(TOF)形質量分析法によるクラスタサイズ分布の測定を検討した。この方法でのクラスタ分布の測定としては、(1)クラスタのイオン化として、パルスYAGレーザー(1006, 503, 335 nm)による多重光子イオン化法、連続レーザー光および電子衝撃イオン化のパルス電場制御法の検討、(2)イオン化クラスタの加速電場の状態、大きさの検討を行ったが、クラスタ生成の最適な条件でもクラスタ分布の測定はできなかった。この方法は、電場加速のイオンの質量による相違をその飛行時間で検知するために、クラスタ分解にはイオン化そのものによるほかに電場加速時間帯と

飛行時間帯でのものが重ね合わされる。したがって、弱い結合のクラスタはほとんど分解され、モノマとして検出されるものと思われる。上流のイオン化法、加速電場状態を種々検討しても大きな変化は得られなかった。

次に、四重極形質量分析法によるクラスタサイズ分布の測定を行った。この方法はイオン化によるクラスタの分解が最も大きく、イオン化電圧による測定値の変化が大きい。ノイズを考えた最小なイオン化電圧でのクラスタサイズ分布の測定結果の代表例を図3に示す。これらのクラスタサイズ分布はいずれもクラスタのイオン化による分解を考慮しなければならないが、測定結果から気体源圧力・気体濃度が大きくなるか、気体源温度が低くなれば、大きなサイズのクラスタ(絶対濃度)が生成していることがわかった。ノズルスキマ間隔は測定した範囲(5~45 mm)では大きな影響

(a) CO₂ (b) N₂O

Fig. 4 Transition of film thickness: effects of source gas pressure

(a) CO₂, P=4 atm (b) N₂O, P=10 atm

Fig. 5 Transition of film thickness: effects of concentration

が見られなかった。

3. クラスタビームによる薄膜凝縮

気体源圧力、温度、濃度により生成クラスターサイズ分布が異なることがわかったが、これらのクラスタビームを用いて薄膜凝縮を行い、クラスターの凝縮過程への影響を調べることにする。ここでは、上述のパルスノズルによる気体噴流を凝縮基板上に凝縮させ、その凝縮薄膜の生成速度を測定した。測定は水晶発信式薄膜厚計を用い、基板の温度は液体窒素温度に保った。図4、5は気体源圧力および気体濃度を变化させた場合の薄膜厚さの時間変化である。薄膜の初期生成は気体の種類によって異なるが、それ以後の薄膜厚さは時間に対して直線的に増加していくことがわかる。したがって、そのこう配は薄膜生成速度と定義できる。 N_2O の場合、ある程度以上の密度の気流でないと薄膜

凝縮が始まらないために、ある気体源圧力および気体濃度以上で薄膜生成速度が得られている。いずれにしても、この薄膜生成速度は気体源圧力および気体濃度とともに増加している。

この理由は、一つには、これは気体源圧力および気体濃度とともに気体ビームの質量流束(単位面積単位時間あたりの気体質量)が増加することによる。TOF実験結果によると、気体源圧力および気体濃度によって気体分子の並進速度はほとんど変化しないから、気体源圧力および気体濃度による気体ビームの質量流束の変化は気体密度の変化によるものである。したがって、薄膜生成速度を気体の相対的な数密度流束 $\propto$ 気体密度で除して、こうした同一質量流束について比較したのが図6および図7である。この修正薄膜生成速度はいわゆる凝縮係数に対応するが、凝縮機構が同じならすべてが同じ値にならないといけない。その相違

(a) CO_2

(b) N_2O

Fig. 6 Modified film growth rate: effects of source gas pressure

(a) CO_2 , $P=4$ atm

(b) N_2O , $P=10$ atm

Fig. 7 Modified film growth rate: effects of concentration

Fig. 8 Cluster and mechanism of film condensation

は主としてクラスタの凝縮過程への寄与によるものと考えられる。CO₂の場合、気体源圧力および気体濃度が大きくなると凝縮速度は増加するが、次第にその増加割合が小さくなり、遂には最大値をとったのち一定値に漸近することがわかる。N₂Oの場合も同様であるが、最大値をとらずに一定値に漸近する傾向を示す。

このような凝縮係数の変化は気流密度の変化によるクラスタサイズ分布の変化およびその凝縮過程の変化によるものと思われる。クラスタがその内部自由度により並進運動エネルギーを吸収し凝縮過程を促進するためには、その吸収した内部エネルギーが凝縮相分子に即座に吸収され散逸することが必要である。小さいクラスタではこれらの過程が効率よく行われ凝縮過程が促進される。しかし、増加したクラスタの内部エネルギーが周りの気体分子に吸収されたり、凝縮相分子に吸収されても散逸が十分でない場合には、並進運動エネルギーを失って凝縮した分子が、逆にまたエネルギーを得て再加熱され結果として蒸発することにな

る。大きなクラスタでは、凝縮相に近い分子は小さいクラスタの場合と同じように凝縮しやすい状態になるであろうが、凝縮相に遠い分子はむしろこうした再加熱され蒸発する傾向が大きい(図8)。すなわち、大きなクラスタではその内部エネルギーの増加は凝縮相から遠い分子の並進エネルギーを増加させ、これらの分子はより凝縮しにくくなるかあるいは蒸発することになる。さらに、並進温度、回転温度が同じであっても、振動温度の分布は大きいクラスタほど大きくなり、高い温度は凝縮効果を減ずるから、この点でも大きいクラスタほど凝縮効果はより効果的でなくなる。また、これらの温度の平衡化する過程でも大きなクラスタほど緩和時間が大きくなり、その過程で回転温度、振動温度の分布がより大きくなる可能性が生じ、凝縮効果を減じる。こうしたことが図6および図7に示されるようなクラスタの凝縮特性をもたらすものと思われる。

4. 結 論

気体分子(Ar, CO, CO₂, NO, N₂O)のパルス形自由噴流を用いて、大きいサイズのクラスタ生成とその薄膜凝縮実験を行い、次の結論を得た。

(1) クラスタサイズ分布の測定は、四重極形質量分析、リフレクトロン形飛行時間(TOF)形質量分析を用いたがともにイオン化によるクラスタ分解の影響が大きい。

(2) 気体源圧力、気体濃度を大きくするか、気体源温度を低くすると大きなサイズのクラスタ分布が多くなる。

(3) 薄膜凝縮に対するクラスタの影響は、ある分布の大きさのクラスタまでは凝縮促進効果は直線的に増加するが、それ以後は増加が弱くなり一定になる。

この研究は平成5, 6年度文部省科学研究費補助金(重点領域研究 05239101)の助成によるものである。

文 献

- (1) 小林・小竹, 機論, 59-568, B(1992), 3877.
- (2) 橋本・小竹, 機論, 60-571, B(1992), 977.