

UDC 546.264-31 : 536.423.4
533.581
546.11 : 541.183.2

気体凝縮層によるクライオソープション・ポンピング

Cryosorption Pumping By Condensed Gas Layers

荒川 一郎*・辻 泰*

Ichiro ARAKAWA and Yutaka TUZI

蒸気圧の低い気体の凝縮層は、適当な条件で作成するとH₂やHeに対して大きな吸着容量を示し、クライオソープション・ポンプの吸着媒として利用することができる。この現象には、凝縮層の成長過程や構造、吸着の機構など多くの基礎的な問題が関連している事が明らかにされている。それらは単に真空技術への応用という観点からだけではなく、低温における分子間相互作用の解明という点からも研究が進められている。

1. はじめに

低温面に気体分子を吸着 (adsorption)、あるいは凝縮 (condensation) させる事により、気体を排気するポンプをクライオポンプという。クライオポンプでは、油拡散ポンプ等に見られる作動油による真空系内の汚染が無く、また、ゲッターポンプに見られる化学的に活性な面と系内の気体との反応に起因する諸問題も無い、さらに、大きな排気速度を必要とする場合に、他のポンプに比べて技術的、経済的な面で多くの長所を有している。¹⁾

低温面上に気体分子を束縛している力は、分子間に働く力 (分子間力) であり、凝縮状態では気体分子相互間に、吸着状態では気体分子 (吸着質) と吸着媒表面の間に働く力である。吸着相 (凝縮層) と気相が平衡状態にある時、すなわち、単位時間に低温面に入射し吸着する分子数と面から脱離する分子数が等しい時の気相の圧力 (平衡圧力、 p_{eq}) は、低温面の温度 T_s と結合エネルギー E (吸着エネルギー E_{ad} 、あるいは凝縮エネルギー E_{cond}) を用いて、

$$p_{eq} = p_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (1)$$

と表す事ができる。ここで、 R は気体定数、 p_0 は気体の種類とその結合状態による定数である。一般に E_{ad} は、 E_{cond} よりも大きいので、 T_s が等しいならば吸着状態

にある方が p_{eq} は低くなる。しかし、吸着状態では、吸着媒表面の不均一性、吸着気体分子間の相互作用等のため、一般に吸着量の増加とともに E_{ad} は小さくなり、 p_{eq} は大きい値を示すようになる。吸着量がさらに増加すると、吸着媒表面は吸着分子ですべて覆われて吸着媒の影響は小さくなり、気体分子相互の凝縮状態が現象を支配するようになる。 E_{cond} は凝縮量に依存しないので、大量の気体が凝縮しても、 p_{eq} は一定値、すなわちその気体の平衡蒸気圧に保たれる。吸着状態から凝縮状態へは連続的に移行するが、それぞれにおける現象は異なっており、注目する気体が、その系内においてどちらの状態にあるか認識する事が重要である。²⁾ 吸着状態を利用するものをクライオソープション・ポンプ (cryosorption pump)、凝縮状態を利用するものをクライオコンデンセーション・ポンプ (cryocondensation pump) と呼ぶ。主な気体の低温における平衡蒸気圧を図1に示す。³⁾ 低温面の温度を 20 K 以下にすれば、He、H₂、Ne 以外の気体の蒸気圧は、 10^{-9} Pa 以下を示し、超高真空領域 (10^{-6} ~ 10^{-8} Pa) を達成するためには問題とならない。H₂、Ne を排気するためには、温度をさらに低くする事も一つの方法であるが、経済性、操作性の点で問題が多く、また He を低温面への凝縮によって排気する事は、ほとんど不可能と考えられる。⁴⁾ 一方、低温工学の進歩により、小型の冷凍機を使用して比較的手軽に 10 ~ 20 K の温度が得られるようになった。この温度領域では、He だけでなく H₂、Ne もクライオソープションにより排気する事

* 東京大学生産技術研究所 第1部

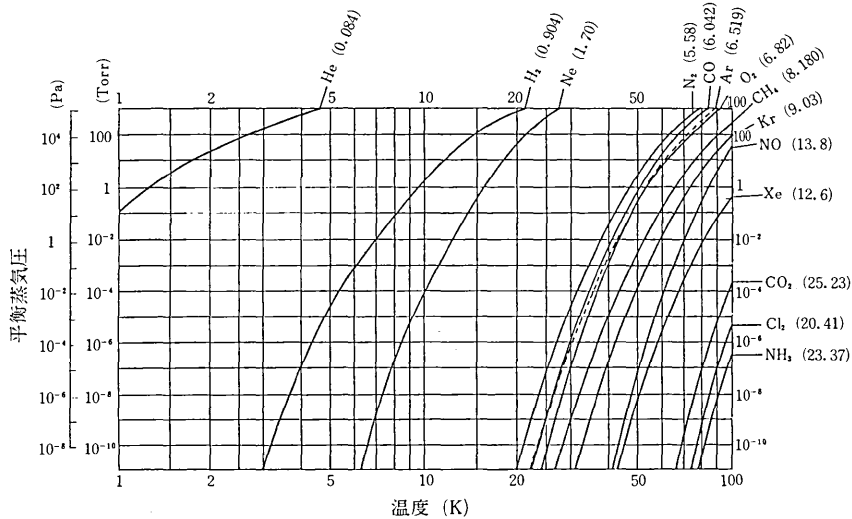


図1 主な気体の蒸気圧表 (1 Pa = 7.5×10^{-3} Torr). 括弧内の数値は、一気圧における蒸発熱 (CO₂ に対しては昇華熱) (kJ/mol) を示す。

になる。到達圧力を下げ大きな吸着容量を得るためには、吸着エネルギーが大きく吸着に有効な表面積の大きい吸着媒を低温面とする方法が効果的である。小型の冷凍機を組み込み、活性炭、モレキュラー・シーブ等を吸着媒として使用したクライオポンプは、すでに商品化され実用段階にある。¹⁾

一方、クライオトラッピング (cryotrapping) と呼ばれる現象が1960年頃から知られていた。^{5), 6)} これは、低温面に蒸気圧の低い気体を凝縮させると、それに伴って気相にあるH₂, Heなど蒸気圧の高い気体が凝縮層内に取り込まれるという現象であり、H₂, He等を排気する有望な手段の一つと思われていた。この現象の研究過程において、クライオトラッピングという方法をとらなくとも、あらかじめ低温面上に作成しておいたCO₂やArなどの凝縮層そのものが、H₂やHeを吸着する性質を持つ事が明らかになった。^{7), 8)} これは、凝縮層が活性炭等のように真表面積が大きく、吸着エネルギーの大きい多孔質構造を持つため、H₂やHeを排気する手段としては、どちらも同じ原理に基づいている。しかし、気体凝縮層を吸着媒として使用する場合には、活性炭等を使用する方法と比較した時、以下に述べるような利点がある。①低温面との熱的接触が良好で、吸着媒そのものが良く冷却される。②活性炭等は熱接触を良くするため接着剤によって低温面に固定されるが、この方法では接着剤のような真空に対して害となるものを使う必要がない。③凝縮層自身の熱伝導が比較的良好なので、⁹⁾外部からの熱流入によ

る凝縮層表面の温度上昇が少ない。そのため大きな吸着容量を得るために、凝縮層を厚くしても (吸着媒の量を増す)、平衡圧力の上昇等による排気特性の劣化は少ない。④低温面の温度を室温程度にもどすと、吸着媒そのものが蒸発によって除去されるので、能力の低下した吸着剤の再生が容易かつ完全に行える。⑤必要に応じて吸着媒として使用する気体 (adsorbent gas) の種類、およびその量を選択できる。

これらの利点があるため、気体凝縮層を吸着媒として使用するクライオソープション・ポンプの研究は現在まで続けられており、凝縮気体の種類および凝縮層の生成条件による吸着容量の差等が、多くの気体に対してすでに経験的に知られている。しかしこの現象に関しては、凝縮層の生成条件と構造の関係、凝縮層内でのH₂, He等の吸着機構など、解明されていない点も多く、問題は低温における結晶や層の成長過程、吸着現象とその平衡理論などの分野に拡大しつつある。ここでは、従来多くの研究者によって扱われて来たCO₂凝縮層へのH₂, Heの吸着現象を中心に、関連する問題を概説する。

2. 吸着平衡と吸着状態の解析

表面への吸着を利用するポンプの特性評価の基準となるものは、気体の吸着量C、表面の温度T_s、気相の平衡圧力p_{eq}の三要素の相互の関係である。この関係を正確に知る事によって、ポンプとしての到達圧力、吸着容量など実用上必要な情報を得る事ができる。また、そのデ

表1 各種気体凝縮層の最適生成温度とその時のDRK面積・および参考文献一覧

気体	最適生成温度(K)	真表面積(DRK面積) (m ² /mol)	文 献		
			H ₂ の吸着	Heの吸着	他の気体の吸着
		× 10 ⁴			
CO ₂	10~20	1.62	7,8,9,10,12,14,16,17, 19,20,21,26,28	10,14,17,27	10,12,14,17
Ne				14	
Ar	5~9	0.43	7,11,14,15,19,20,21, 22,24	14,15,21,22,23,25	
Kr	8~14	0.66	21,22,24	14,21,22,23,25	
Xe	10~17	1.40	14,21,22,24	14,21,22,23,25	22
SF ₆	~10		21,22	21,22,23	21
CH ₄	5~7	0.32	18		
C ₂ H ₆	~12	0.68	18,19,20		
C ₃ H ₈	12~17	1.19	18		
N ₂			7,14	13,14	
O ₂			7	14	
NH ₃	~10	0.77	19,20		
H ₂ O			7,12		
N ₂ O			7		
その他			12,21	14	

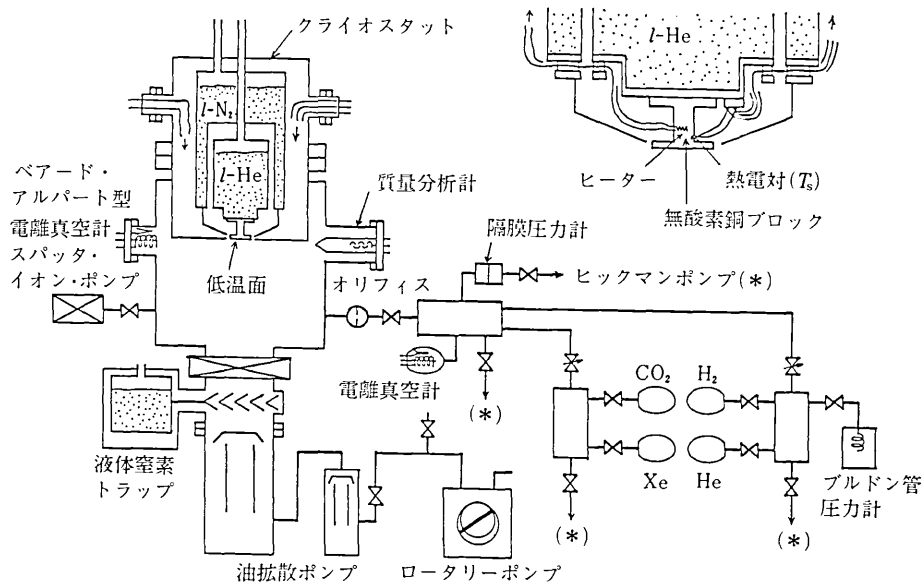


図2 実験装置の概略図

ーターの解析から得られる吸着エネルギーや吸着媒の真表面積などは、吸着状態を解明する手懸りともなる。したがって実験装置には、Cを測定するための気体流量計、T_sの制御が可能なクライオスタット、p_{eq}を測定するための圧力計、および真空排气系などが必要となり、表1に示す一連の測定に用いられた様々の装置は、⁷⁻²⁷⁾基本的にはいずれもこれらによって構成されている。筆者等の

使用している装置の構成図を図2に示す。気体凝縮層を吸着媒とした時の実験結果の比較のためには、吸着量Cは、絶対量でなく凝縮層気体に対する相対値(モル比等)で表す方が便利である。

2.1 吸着等量線 (adsorption isostere)

CO₂凝縮層に吸着したH₂の吸着等量線の例を図3に

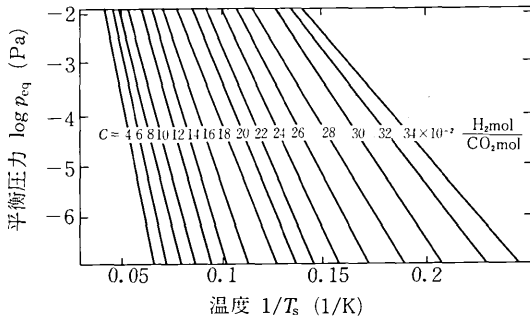


図3 CO₂凝縮層に吸着したH₂の等量吸着線.横軸は低温面の温度の逆数. CO₂凝縮層の生成条件(3.1参照)は, T_f = 11.2 K, R_f = 6.3 × 10⁻¹ Pa m³/m² s, N_{CO} = 2.4 × 10³ Pa m³/m² パラメーターは吸着量.

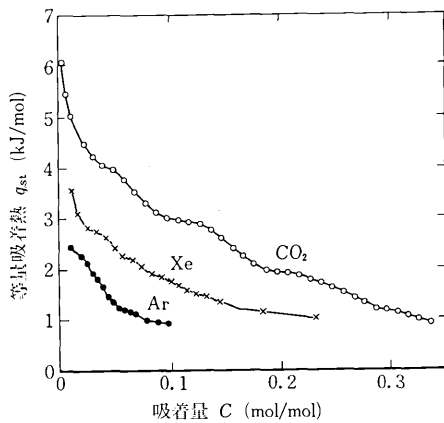


図4 最適温度で生成した凝縮層におけるH₂の吸着量と等量吸着熱

示す。²⁰⁾ 横軸に 1/T_s, 縦軸に log p_{eq} をとり測定値を整理すると, 吸着量 C をパラメーターとした直線群が得られる。これは, p_{eq} と T_s の関係が式(1)に従うからであり, この直線の傾きからは吸着エネルギー E_{ad} が求められる。この方法で求めた吸着エネルギーを等量吸着熱 (isosteric heat, q_{st}) と呼ぶ。図3の直線の傾きは C の増加に伴って緩くなり, q_{st} が吸着量に依存する事がわかる。CO₂, Xe, Ar の凝縮層に H₂ を吸着させた時の等量吸着熱の吸着量依存性を図4に示す。^{20,21)} この図において見られる階段状の変化は, 吸着エネルギーがいくつかの特定の値に偏って分布している事を示し, それは H₂ 分子が吸着状態で作用しあっている凝縮層構成分子の数を反映しているものと解釈されている。^{20,22)} また, 吸着量が少ない領域で示される大きな吸着エネルギーは, H₂ 分子が凝縮層を形成する微結晶の欠陥に吸着しているため, あるいは結晶内での固溶状態にあるためと考えられている。^{22,25,28)}

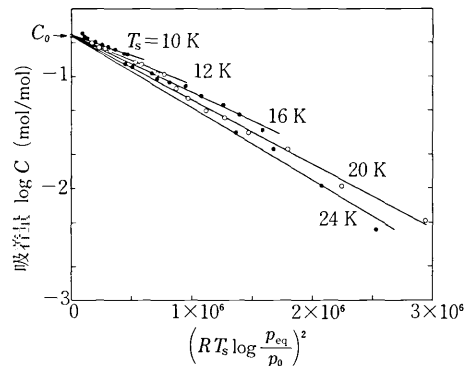


図5 CO₂凝縮層に吸着したH₂の等温吸着線のDRプロット

2.2 吸着等温線(adsorption isotherm)

吸着エネルギーが均でない表面への気体の単分子層以下の吸着に対しては, その吸着等温線は Dubinin-Raduschkevich の式(DR式)を使うとよく整理される場合の多い事が経験的に知られている。²⁹⁾ 凝縮層の場合は, 前項のエネルギー分布の測定結果から, この状態に相当するものと思われ, 実験結果と各種の吸着理論式(Henry, Freundlich, Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller, DR)を比較した時にもDR式による整理が最も有効である事が報告されている。³⁰⁾

DR式では, C, T_s, p_{eq} の関係は次式で表される。

$$\log C = \log C_0 - B \left(RT_s \log \frac{p_{eq}}{p_0} \right)^2 \quad (2)$$

ここで, C₀ と B は実験的に求められる定数で, C₀ は吸着質が単分子層を形成する時の吸着量に相当し, C₀ の値と1個の吸着分子の占有面積から, 吸着媒の真表面積を推定する事ができる (Dubinin-Raduschkevich-Kaganer 法, DRK法)。R は気体定数, p₀ は凝縮状態にある吸着気体の T_s における平衡蒸気圧である。縦軸に log C, 横軸に {RT_s log(p_{eq}/p₀)}² をとると, DR式に従うものは T_s によらず一つの直線 (特性曲線) の上に乗るはずであり, Pyrex 上への N₂ の吸着などはそのよい例である。²⁹⁾ CO₂ 凝縮層に吸着した H₂ の吸着等温線を DRプロットしたものは, 図5に示すようになり,²⁰⁾ T_s の違いにより若干のずれが現れる。しかし, それぞれの T_s に対しては測定点は比較的よく直線上に並び, その延長線と縦軸との交点, すなわち log C₀ は, T_s によらず同じ値をとるので, この C₀ より凝縮層の真表面積を求めてもよいと思われる。DRプロットが一本の特性曲線の上に乗らないという傾向は, ここに引用した CO₂ 凝縮層への H₂ の吸着の場合に限らず, その他の気体の凝縮層と H₂, He の組み合わせに対しても一般に見られる現象であり,^{17,18)} したがって, 凝縮層への吸着の理論的取り扱いには, 未だに検討の余

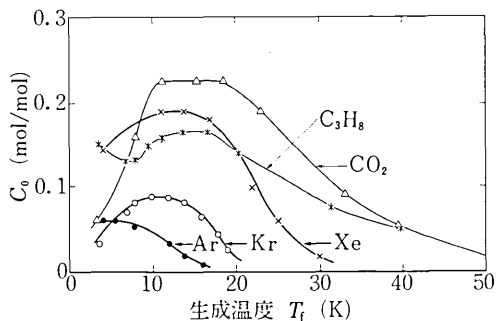


図6 凝縮層の生成温度とDRK法により求めた C_0

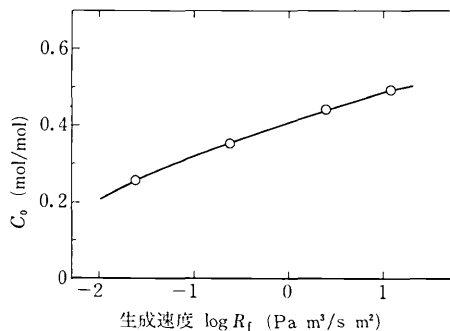


図7 CO_2 凝縮層の生成速度と C_0

地が残されていると言える。

3. 凝縮層の構造と吸着特性

凝縮層への吸着に関する初期の研究では、凝縮層の生成条件が統一されていなかったため、報告された結果は研究者により異なっていた。生成条件が吸着特性に非常に大きな影響を与える事が発見され、それに関して系統的に研究が行われるようになったのは、1970年頃からであった。^{9,11,19,20)}

凝縮層生成時の低温面の温度、生成速度、層の厚さ、凝縮後の層の熱的履歴などが吸着特性を決定する重要な要因である。技術的見地からは、大きな吸着容量を持つ凝縮層を作る気体と、その最適生成条件を見出す事が一つの課題であり、すでに表1に示すように様々な気体に対して研究が進められている。一方では凝縮層の構造自体の研究が進み、凝縮層が多結晶構造を持ち、その結晶粒径と吸着容量の間に関連のある事が明らかにされている。^{2,8)}

3.1 凝縮層の生成温度(T_f)と生成速度(R_f)

凝縮層の生成温度 T_f は、前述のいくつかの要因の中でも特に影響力の大きいものであり、各種の気体に対して多くの研究結果が報告されている。凝縮層が吸着媒として有効な性質を持つためには、 T_f の値は昇華温度の約1/5以下にする必要がある。¹⁶⁾しかし、 T_f が低すぎる

と吸着容量は再び減少し、ほとんどの気体に対して、吸着容量が最大となる最適温度(範囲)が存在する。^{9,19)}吸着容量の指標として吸着媒の表面積(ここではDRK法により求めた C_0 をそのまま使用)を考え、それと T_f との関係を図6に示す。^{20,24)}また、各種の凝縮気体に対して、吸着容量が最大となる最適生成温度とその時のDRK面積を表1に示す。

CO_2 凝縮層について、その生成速度 R_f と C_0 (DRK面積)の関係を図7に示す。³⁰⁾ R_f を大きくするに従って、徐々に C_0 は増大するが、その影響の程度は T_f の場合に見られるほど顕著ではない。さらに R_f を大きくした時の C_0 の変化は興味深い点であるが、凝縮層生成時の低温面への熱負荷の増大に伴う実験技術的な制約により、測定が困難である。

凝縮層を構成する微結晶が小さいほど、体積に対する表面積の割合が増加し、層全体での真表面積が大きくなり吸着容量は増加する。 T_f と R_f は、結晶粒の大きさを決定する層生成時の核形成と、その成長過程に密接に関連しているものと考えられている。³¹⁾気相から低温面に入射した分子の一部は、表面を移動して結晶の格子点に収まり、その結晶を大きくすると考えられる。しかし一方では、そのような安定点に収まる前に、移動している分子同志が衝突、融合して新しい結晶粒の核を形成する過程も進行するであろう。 T_f を低く、 R_f を高くする事は、分子の移動を抑制して安定格子点に収まる確率を小さくし、分子同志の衝突確率を大きくして、核形成過程を活発にする。したがって、より多くの小さな微結晶からなる凝縮層が形成されるものと考えられる。結晶粒の大きさはX線回折法によって測定され、 CO_2 凝縮層の場合、平均粒径は T_f が20.4 Kの時には 10^{-5} mm以下で、ほとんど非晶質であり、78 Kでは 10^{-3} mm、100 Kでは 10^{-1} mmと報告されている。^{16,28)}

3.2 凝縮層の自発的構造変化

前項に述べた説明だけでは、吸着容量が T_f の低下に伴って一様に増加せず、ある温度で極大値をとるといふ現象は解釈できない。たとえば CO_2 凝縮層の吸着容量は、 $T_f = 10 \sim 20$ Kで極大値を示し、さらに低い温度では減少している(図6)。 CO_2 に対しては、 T_f が10 K以下での凝縮時に凝縮層からの間欠的熱発生(サーマル・スパイク thermal spike あるいは heat pulseと呼ばれる)が観測されており、その現象が $T_f \leq 10$ Kでの吸着容量の減少に関係するのではないかと予想されていた。^{16,17)}

筆者等はサーマル・スパイクの発生原因と吸着特性への影響を明らかにするために、サーマル・スパイクで発生する熱量と発生前後でのHeに対する吸着容量の変化を測定した。²⁷⁾ CO_2 凝縮層生成時のサーマル・スパイク発生の様子を図8に示す。図中に示した各サーマル・スパ

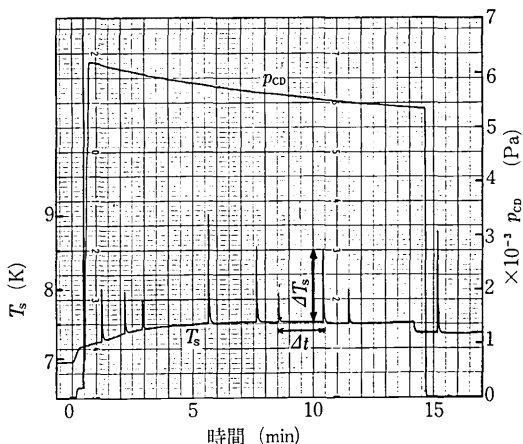


図8 サーマル・スパイク. CO₂凝縮層生成時の低温面の温度 (T_s) の変化. R_f は $0.76 \text{ Pa m}^3/\text{s m}^2$. p_{cd} は CO₂ の圧力

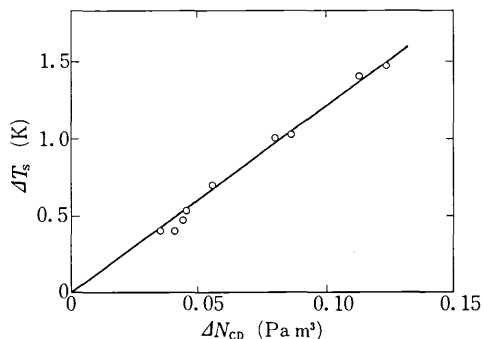


図9 サーマル・スパイクのピークの高さ (ΔT_s) と凝縮した CO₂ の量 (ΔN_{cd}) の関係

イクに対して、その高さ (ΔT_s , 発生熱量に比例すると考えられる) と発生前 (Δt の間) に凝縮した CO₂ の量 ΔN_{cd} は、図9に示すような比例関係にあり、この熱発生が凝縮層の構造等に関連した、ある種の特性的な相変化に伴うものであると予想する事ができる。サーマル・スパイク発生後の温度緩和曲線と、低温面を構成する銅ブロック (図2参照) の熱容量、熱伝導度、および凝縮した CO₂ の量から計算によって求めた単位 CO₂ 量あたりの発生熱量は、凝縮温度 T_f により異なる値を示し、 $0.7 \sim 2.4 \text{ kJ/mol}$ 程度になる。³²⁾ He を吸着している CO₂ 凝縮層でサーマル・スパイクが発生すると、図10に示すように He は急激に脱離し、再吸着の後もその平衡圧力は発生前より3けた近く高くなる。このことから、CO₂ 凝縮層の吸着容量がサーマル・スパイクの発生によって激減する事がわかる。図11は、様々な温度で生成された CO₂ 凝縮層を吸着媒とする He の吸着等温線である。図でAからDは、吸着容量が最大値を示す条件 (図6参照) で凝縮した層に対する曲線で、EとFは、サーマル・スパイ

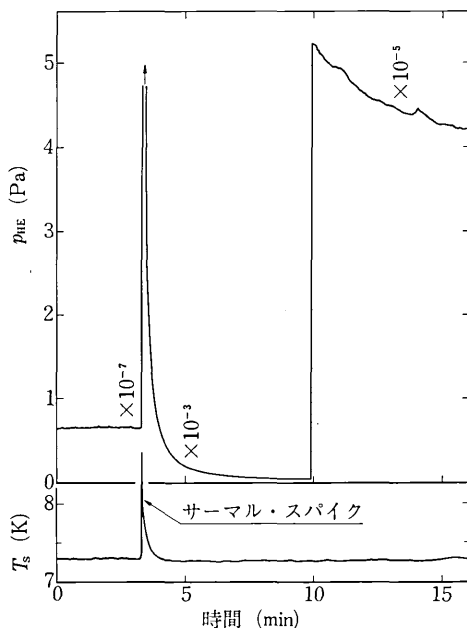


図10 サーマル・スパイクの発生による吸着ヘリウムの平衡圧力 (p_{He}) の変化

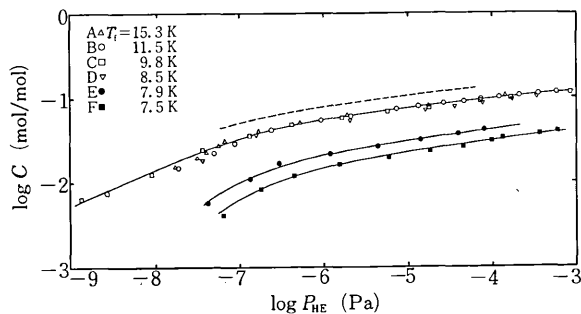


図11 CO₂凝縮層に吸着した He の 7.3 K における等温吸着線 R_f は $0.6 \sim 0.8 \text{ Pa m}^3/\text{s m}^2$, CO₂ の凝縮量は $6.3 \sim 6.9 \times 10^2 \text{ Pa m}^3/\text{m}^2$

クを発生しつつ凝縮した層に対する曲線である。また図10で示すような実験から、サーマル・スパイクを発生する直前の CO₂ 層への吸着等温線を計算により求め、破線で示した。以上の結果から、 $T_f \leq 10 \text{ K}$ で凝縮した CO₂ 層は一時的に非常に大きな真表面積を持つ層を形成するが、その層は構造的に不安定で、なんらかの刺激により微結晶同志が急激に融合して真表面積は減少し、その際解放される表面エネルギーが熱となって現れるものと考えられる。

しかし、CO₂ 以外の気体凝縮層については、低い T_f における吸着容量の減少が、このような構造変化に起因

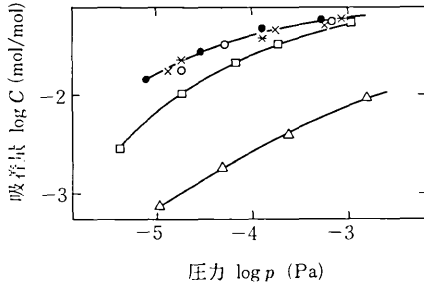


図12 CO₂凝縮層の厚さによるH₂の等温吸着線の変化
 * - 3 μm, ○ - 6 μm, × - 9 μm, ● - 15 μm,
 □ - 30 μm, △ - 300 μm (1 μmはおよそ 50 Pa m³/m²
 の凝縮量に相当する.)

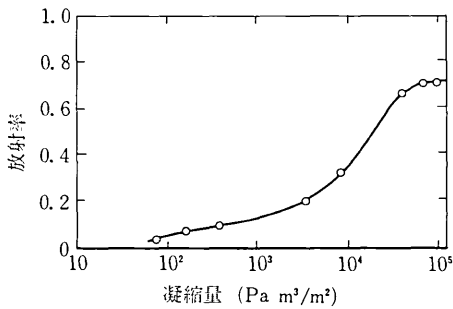


図13 CO₂の凝縮量と表面放射率

するものであるか否かは、まだ確認されていない。希ガスの凝縮層生成時には、サーマル・スパイクのような相変化を示唆する現象は見つかっていない。しかも、 T_f の低下に伴って凝縮層の密度はほぼ一様に小さくなってゆき、真表面積が増加し続けると予想されるにもかかわらず、吸着容量はある温度以下では減少し、極大値を呈する事(図6)が報告されている。^{24, 33, 34)}

3.3 凝縮層の熱履歴

凝縮層がH₂, Heなどの吸着質で飽和し、吸着媒としての性能を失なった時の再生手段として、凝縮層を適当な温度に暖め吸着質を脱離させ除去する方法がある。その際問題となるのは、温度上昇による凝縮層の再結晶化により真表面積が減少し、吸着容量が低下する可能性である。CO₂凝縮層に対するH₂の吸着等温線の、凝縮層の熱処理による変化を測定した結果では、78 K程度の短時間の加熱は実用上問題ないと報告されている。²⁹⁾ しかし、この場合でもX線回析を使った実験では、80 K程度の加熱によって、最初非晶質に近かった層が、10⁻⁵ mm程度の微結晶からなる層に変化している事が観察されている。また一方、加熱温度が22 K程度でも吸着容量の減少が見られるという報告もある。⁹⁾ 凝縮層の熱履歴の吸着容量に及ぼす影響には、単に加熱温度だけでなく、層の生成

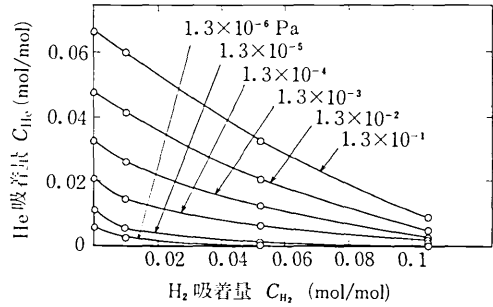


図14 Ar凝縮層へのH₂, He混合気体の吸着. パラメーターは圧力

条件や不純物なども関与するものと考えられている。¹⁶⁾

3.4 層の厚さ

吸着等温線等の静的な特性の比較に、 C という凝縮層に対する吸着質の相対的な密度が用いられるのは、層の厚さの影響が無いという前提に立っているためである。^{7, 19)} この仮定は、層の厚さがある程度に達するまでは正しいが、上限の存在することが確かめられている。H₂の吸着等温線の、CO₂凝縮層の厚さによる変化を図12に示す。²⁶⁾ 厚さを30 μm以上になると相対的吸着容量は減少することがわかる。層が厚くなると、下地の低温面と凝縮層表面との間の熱抵抗が無視できなくなり、凝縮時には層の表面温度、すなわち T_f が凝縮熱によって上昇するためにこの現象が起こるものと考えられる。

凝縮層が形成されると一般的に表面の放射率は上昇する。そのため外部からの放射による熱流入が増加するので、低温面の温度上昇と冷凍機や冷媒への熱負荷の増加等が問題になる。放射率の上昇は層の厚さに依存し、CO₂凝縮層では図13のようになる。³⁵⁾ 筆者等の観察によれば、凝縮量が 1.3×10^4 Pa m³/m² (10 Torr l/cm², 厚さ約 200 μm)程度 of CO₂層は黒色を呈する。

3.5 異種気体の影響

気体凝縮層を実際のポンプに使用する場合には、層を形成する気体に不純物が含まれることが多く、排気する気体は混合気体であるのが普通である。したがって、そのような場合に起こる排気特性の変化や、異種の吸着気体間の相互作用によって生ずる現象の解明は、技術的観点から重要である。

凝縮層の生成時に、異種の気体が不純物として含まれる場合には、層の構造や吸着特性に複雑な影響が現れることが予想される。核形成機構への影響、格子欠陥の原因、吸着席の占有など考えられる要素は多様であり、不純物気体の種類によって異なるものと考えられる。¹⁶⁾ H₂OとN₂を不純物として加えたCO₂で作られた凝縮層

に対する H_2 の吸着等温線の測定によれば、それらの不純物が吸着容量を減少させる働きを持つ事が明らかにされている。⁶⁾

排気する気体の中に凝縮性の気体が多量に含まれている場合には、その気体の凝縮層が吸着媒の上に新たに形成されるので、ポンプの特性に大きな影響が現れる。たとえば、 CO_2 凝縮層の上に N_2 が凝縮した場合には、 N_2 の緻密な層により CO_2 層が覆われてしまうため、 H_2 に対する吸着特性は劣化することが知られている。⁹⁾

He , H_2 , D_2 などの非凝縮性の気体が同時に吸着する場合には、異種気体分子間で吸着席の争奪が行われ、現象は複雑になる。 He を吸着している Ar 凝縮層に H_2 を吸着させると、吸着エネルギーの大きい H_2 により He が置換され、凝縮層から He が放出される。¹⁵⁾ その時の He と H_2 の吸着量の間には、図 14 に示すような関係が存在することが報告されている。¹⁵⁾

3.6 排気速度—ポンプの動的特性—

クライオポンプの単位面積当たりの排気速度は基本的には次式で表すことができる。

$$S_m = \frac{1}{4} \bar{v} c \left(1 - \frac{p_{eq}}{p_w}\right) \quad (3)$$

ここで、 \bar{v} は気体の平均速度、 $\bar{v}/4$ は単位時間に単位面積に入射する気体の量を体積で表した値(理想排気速度)である。 c は気体分子の低温面への凝縮係数、 p_{eq} は吸着質の平衡圧力、 p_w はポンプの動作圧力である。括弧内は、入射する気体分子数と脱離して気相に戻る分子数の比、すなわち実際に気相から排気される正味の量を表すための項である。式(3)で与えられる排気速度を、特に測定排気速度 S_m と呼ぶ。

気体凝縮層に対する H_2 , He 等の凝縮係数を直接測定した結果はまだ報告されていないが、凝縮層表面のような粗い表面に入射した粒子は、表面との衝突の機会が多いために実質的な凝縮係数は充分大きく、1 に近いと考えてよい。³⁶⁾ 実際、 $p_{eq} \ll p_w$ という条件において H_2 に対する CO_2 凝縮層の排気速度の測定を行うと、 S_m は式(3)の $c = 1$ の時の値 $\bar{v}/4$ に近い値を示す。

p_{eq} は吸着量 C と温度 T_s によって決まり、それらの関係は吸着等温線から知ることができる。凝縮層を吸着媒とする場合には、吸着質の内部への拡散が問題となるので、吸着量として層全体における平均の吸着量 \bar{C} を用いて得られる p_{eq} により、排気速度を予想する事はできない。すなわち、排気状態では表面から内部へ向かう吸着質の流れ(拡散)と、それに伴う濃度勾配が生じ、層表面での吸着量 C_s は \bar{C} よりも大きくなる。式(3)の p_{eq} は C_s によって決まるので、 S_m の値は \bar{C} から予測される値よ

りも一般に小さくなり、その程度は拡散速度の大小に依存する。ポンプを比較的高い圧力で作動させる場合には、 C_s が大きくなっても $p_{eq} \ll p_w$ の条件が保たれるので、この効果が問題になる事は少い。しかし、以下に述べるように超高真空領域において無視することができない。

平衡圧力が低い領域では、吸着質は大きなエネルギーを持つ吸着席に吸着しているので、層内での拡散速度は小さく前述の効果が顕著に現れる。すなわち、排気速度が凝縮層内における吸着質の拡散によって律速される現象が観測される。筆者等は $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa の領域での CO_2 凝縮層の H_2 に対する排気速度を測定した。このような領域では、低温面の温度を適当に上昇させると、排気速度が大きくなるという特異な現象が観察される。その原因は温度の上昇により拡散が促進されたためであり、排気速度に対しては、温度の上昇により起こる p_{eq} の上昇(式(1))と、それに伴う S_m の減少(式(3))という過程よりも、拡散の促進による C_s の減少の方が支配的であることを示しているものと考えられる。

4. おわりに

気体凝縮層への H_2 , He 等の吸着の研究は、それらの気体を排気する方法を開発するための基礎研究であるだけでなく、実際の真空系にクライオポンプを使用する際に必然的に生ずる多種気体の低温面への同時吸着に伴う、吸着分子間の相互作用の解明にも関連して重要である。また、気体凝縮層の構造やその生成過程等は、それら自身新しい独立した分野として研究が進められている。

クライオソープション・ポンプの基礎研究の観点からは、混合気体の吸着現象、吸着特性に及ぼす不純物の影響、高エネルギー粒子衝撃により低温面および凝縮層で生ずる現象など、未解決の問題が残されている。また、技術的には凝縮気体の導入法、低温面温度の制御法などポンプ系としてのシステムの開発も今後の課題である。

(1979年5月16日受理)

参考文献

- 1) 西田啓一, 真空 **20**, 338 (1977).
- 2) J. P. Hobson, J. Vac. Sci. Technol. **10**, 73 (1973).
- 3) R. E. Honig and H. O. Hook, R. C. A. Review **21**, 360 (1960).
- 4) S. A. Stern, J. T. Mullhaupt, R. A. Hemstreet, and F. S. Di paolo, J. Vac. Sci. Technol. **2**, 165 (1965).
- 5) R. T. Brackmann and W. L. Fite, J. Chem. Phys. **34**, 1572 (1961).
- 6) F. W. Schmidlin, L. O. Heflinger, and E. L. Carwin, 1962 Trans. 9th Natl. Vac. Symp. A. V. S. (Macmillan, 1962) p. 197.
- 7) A. L. Hunt, C. E. Taylor, and J. E. Omohundro,

- Advan. Cryog. Eng. **8**, 100 (1963).
- 8) F. I. Busol and V. B. Yuferov, Sov. Phys. Tech. Phys. **11**, 125 (1966).
 - 9) K. E. Tempelmeyer, R. Dawbarn, and R. L. Young, J. Vac. Sci. Technol. **8**, 575 (1971).
 - 10) E. Müller, Cryogenics **6**, 242 (1966).
 - 11) J. Hengevoss, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 58 (1969).
 - 12) V. B. Yuferov and F. I. Busol, Sov. Phys. Tech. Phys. **11**, 1518 (1967).
 - 13) V. B. Yuferov, V. A. Kovalenko, and P. M. Kobzev, Sov. Phys. Tech. Phys. **12**, 1265 (1968).
 - 14) V. B. Yuferov and P. M. Kobzev, Sov. Phys. Tech. Phys. **14**, 1261 (1970).
 - 15) V. B. Yuferov and P. M. Kobzev, Sov. Phys. Tech. Phys. **15**, 2041 (1971).
 - 16) V. B. Yuferov, Sov. Phys. Tech. Phys. **20**, 378 (1975).
 - 17) W. Schulze, Dissertation Tech. Univ. Berlin (1971).
 - 18) V. Tölle, Dissertation Tech. Univ. Berlin (1971).
 - 19) K. Becker, G. Klipping, W. D. Schönherr, W. Schulze, and V. Tölle, Proc. 4th Int. Cryogen. Eng. Conf., 319 (1972).
 - 20) K. Becker, G. Klipping, W. D. Schönherr, W. Schulze, and V. Tölle, Proc. 4th Int. Cryogen. Eng. Conf., 323 (1972).
 - 21) H. Abe, Diplomarbeit Freie Univ. Berlin (1976).
 - 22) H. Abe, Dissertation Freie Univ. Berlin (1977).
 - 23) H. Abe and W. Schulze, private communication.
 - 24) H. Abe and W. Schulze, private communication.
 - 25) T. J. Lee, Sur. Sci. **44**, 389 (1974).
 - 26) L. Bewilogua and M. Jäckel, Cryogenics **14**, 557 (1974).
 - 27) I. Arakawa, M. Kobayashi, and Y. Tuzi, J. Vac. Sci. Technol. **16**, 738 (1979).
 - 28) V. B. Yuferov, R. F. Bulatova, P. M. Kobzev, and V. S. Kogan, Sov. Phys. Tech. Phys. **13**, 238 (1968).
 - 29) J. P. Hobson and R. A. Armstrong, J. Phys. Chem. **67**, 2000 (1964).
 - 30) K. E. Tempelmeyer, Cryogenics **11**, 120 (1971).
 - 31) P. D. Bentley and B. A. Hands, Proc. Roy. Soc. Lond. **A 359**, 319 (1978).
 - 32) 荒川一郎, 小林正典, 辻 泰, 第26回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1979) p. 212
 - 33) W. Schulze, D. M. Kolb, and G. Klipping, Proc. 5th Int. Cryogen. Eng. Conf., 268 (1974).
 - 34) W. Schulze and D. M. Kolb, Trans. Faraday Soc. **70**, 1098 (1974).
 - 35) B. C. Moore, 1962 Trans. 9th Natl. Vac. Symp. A. V. S. (Macmillan, 1962) p. 212.
 - 36) G. E. Grenier and S. A. Stern, J. Vac. Sci. Technol. **3**, 334 (1966).

