

No.6 Kr 吸着測定による低比表面積評価

無孔性金属材料、ガラス基板や lowK 膜などの低比表面積の材料評価において、N₂@77.4K ではなく、Kr@77.4K 吸着等温線から、BET 比表面積を評価しますが、これはなぜか？また、その適用範囲について説明します（吸着量）＝（導入した吸着質の量）－（吸着せず残った吸着質の量）

通常、ある相対圧（平衡圧： p/p_0 ／飽和蒸気圧： p_0 ）における吸着量は簡略化した上記の式で計算します。BET 比表面積評価によく用いられる相対圧の終点“0.3”は、N₂ および Kr@77.4K 平衡圧がそれぞれ、約 30400 Pa ($p_0=101325\text{Pa}$)、約 100 Pa ($p_0=331\text{Pa}$)（表 1 参照）となります。今、相対圧 0.3 で、50 Pa 吸着する材料があると仮定すると、N₂ では導入圧 30450Pa から平衡圧 30400Pa（変化率 0.2%）、Kr では 150 Pa から 100 Pa（変化率 33.3%）の変化を評価する必要があります。このように、低比表面積材料では、吸着する圧力変化量が少ないことから、測定感度を上げるためには、圧力変化率を上げることが必要です。これらのことから、飽和蒸気圧の低い Kr ガスを用いることが肝要となります。ただし、Kr ガスを用いた低比表面積を感度よく測定するためには、高真空排気ポンプ、低圧評価が可能な 1torr F.S などの圧カトランスデューサーならびに、リーク量や放出ガスの少ない

表 1 各吸着質、吸着温度(飽和蒸気圧)、吸着断面積と適用範囲^{1,2)}

吸着ガス	吸着温度／K	飽和蒸気圧／Pa	吸着断面積／nm ²	適用範囲／m ²
N ₂	77	101325	0.162	1 以上
Ar	77	26664	0.166	0.1～10
Kr	77	331	0.202	0.01～1
Xe	77	0.23	0.232	約 1 cm ²
CO ₂	298	6.45x10 ⁶	0.216	石炭や活性炭

評価機器(BELSORP MAX や MAXII など)を用いなければなりません。

*Krは77.4 K で固体状態。飽和蒸気圧は過冷却液体として、Clausius-Clapeyron の式から求めています。

図1は、高精度試料管を用いて BELSORP MAX で測定したブランク試料管、 α -アルミナ(BAM-PM101、BCR169)、カーボンブラック(#3845)の全表面積を横軸に、再現性を縦軸としたグラフです。再現性5%未満での評価を行う場合、全表面積 0.2 m^2 以上では N_2 吸着、 $0.008 \sim 0.1 \text{ m}^2$ では Kr で評価することが望ましいことがわかり、表1と概ね整合性があることがわかります。

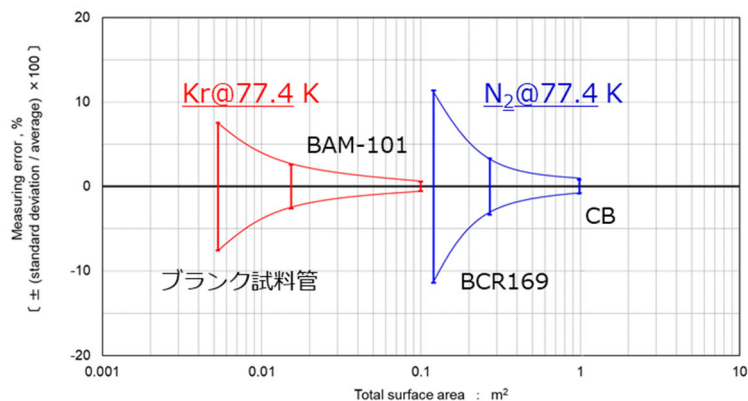


図1 BELSORP MAXのKr@77.4K、 N_2 @77.4Kの測定再現性

参考文献：

- 1) A.L. McCLELLAN and H.F. HARNSBERGER, J. Colloid and Interface Sci., 23, 577 (1967).
- 2) ASTM D 4780-95