

第5章

薄膜からの脱離速度の算出

昇温脱離分析では、試料表面からの脱離反応による信号以外に、試料内部から拡散して放出されるガスも検出されます。基板の上に成膜された試料膜中に存在している物質が、試料温度を上昇させることにより拡散をし、表面から真空中に放出される現象です。

5.1 単層膜からの脱離速度 (拡散)

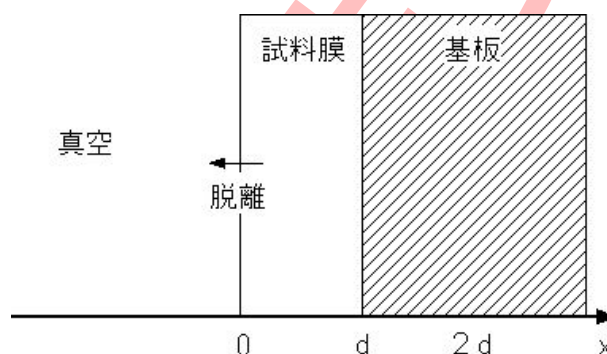


図 5.1: 試料膜から拡散脱離のモデル

ここでは、単層膜の拡散をフィックの法則から考察し、さらに物質が膜中に均一に分布している場合のモデル式を求めます。定速昇温の昇温脱離実験を前提とした脱離速度の式が得られます。

拡散現象は、フィックの第1法則と第2法則に従います。

$$J(t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (5.2)$$

ここで x は膜表面からの深さ、 $J(t)$ は時間 t に $x = 0$ を通過する拡散物質の量 (図 5.1 で左→右方向が正の値)、 $C(x, t)$ は時間 t における膜中の濃度分布、 D は拡散係数です。

固体内部の拡散は、拡散物質が今ある位置から次の安定位置へと移動しながら起こります。移動のとき、格子間をくぐり抜ける為、あるポテンシャル障壁を越える必要があります。そのため、固体内部での拡散定数はアレニウスの式に従い、温度の関数となります。

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (5.3)$$

ここで D_0 は振動項、 E は拡散の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度です。

単層膜に均一分布していた物質の、ある温度 T における昇温速度 (molec./sec) は次のモデル式になります。

$$q(T) = \frac{2C_0D_0}{d} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{(2m+1)\pi T}{2d}\right\}^2 \left\{\frac{kD_0}{\beta E}\right\} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \psi(T)\right] \quad (5.4)$$

ここで C_0 は初期濃度、 D_0 は頻度因子、 E は拡散の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T_0 は実験開始温度、 β は昇温速度、 t は実験経過時間です。また $\psi(T)$ は以下の級数で与えられます。

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E}\right)^{j-1} \quad (5.5)$$

5.1.1 単層膜の一般解

図 5.1 のような膜をモデルとします。一方が真空中に晒され、もう一方が基板 (こちらには拡散しない) に密着しているとします。基板側への拡散を 0 にするには、 $x = d$ で濃度勾配がなくなるようにモデル化する必要があります。そのために両側が真空中にさらされている厚さ $2d$ の膜を考えます。すると中心 $x = d$ では濃度勾配がなくなり、 $x = 0 \sim d$ のみの量を検討すれば、図 5.1 のモデルと等価になります。

フィックの第 2 法則はフーリエ展開を用いると比較的簡単に解くことができます。 $[-2d \sim 2d]$ で $C(x, t)$ が周期的、すなわち $C(x, t) = C(x + 4d, t)$ であるとすると、 $C(x, t)$ はフーリエ展開が可能です。フーリエ展開によって式 (5.2) を解きます。このイメージを図 5.2 に示しました。負の濃度というのは、現実には存在しませんが、真空ポンプが吸い込

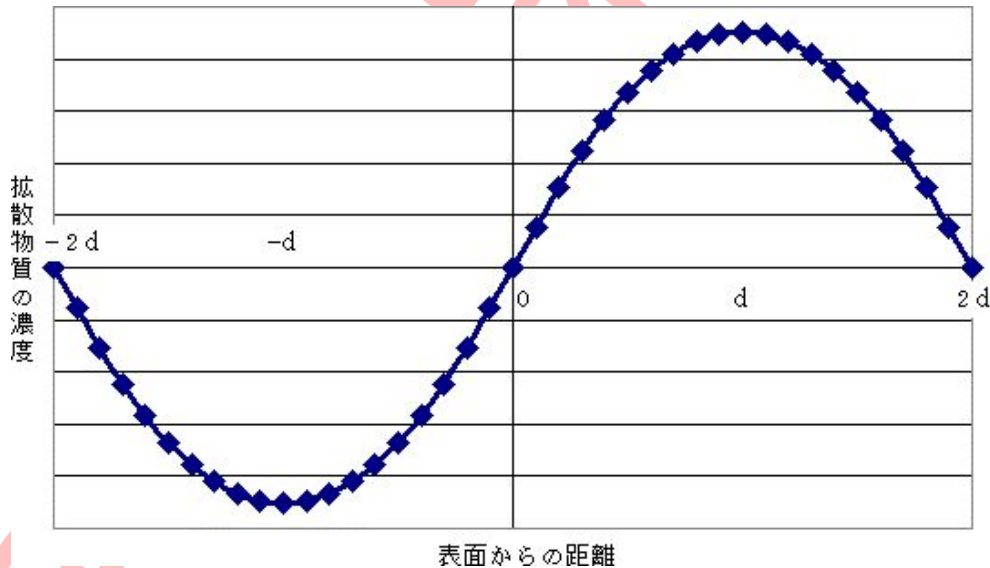


図 5.2: フィックの法則を解くときの考え方

んでしまう量と考えます。式 (5.6) において、 $t = \infty$ で $C(x, t)$ が、 $[0 \sim 2d]$ で 0 となるための算術的操作です*1。

$C(x, t)$ のフーリエ展開は、 $[-\pi \sim \pi]$ を $\theta = \pi x/2d$ と置換して、 $[-2d \sim 2d]$ に変換すると、

$$C(x, t) = \frac{a_0(t)}{2} + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ a_j(t) \cos \frac{j\pi x}{2d} + b_j(t) \sin \frac{j\pi x}{2d} \right\} \quad (5.6)$$

*1 $[-2d \sim 0]$ が真空だからといって $C(x, 0) = 0$ としてはいけません。 $C(x, 0) = 0$ とすると、 $[-2d \sim 2d]$ を周期としたのですから、この閉じた空間では $t = \infty$ で $C_0/2$ で安定してしまいます。

となります。この式を t で偏微分すると、フィックの第2法則の左辺を導けます (式5.7)。また x で2階偏微分すると、フィックの第2法則右辺の偏微分を導けます (式5.8)。

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{2} \frac{\partial a_0(t)}{\partial t} + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} \cos \frac{j\pi x}{2d} + \frac{\partial b_j(t)}{\partial t} \sin \frac{j\pi x}{2d} \right\} \quad (5.7)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} &= \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ a_j(t) \left(\frac{-j\pi}{2d} \right) \sin \frac{j\pi x}{2d} + b_j(t) \left(\frac{j\pi}{2d} \right) \cos \frac{j\pi x}{2d} \right\} \\ \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} &= \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ a_j(t) \left(\frac{-j^2\pi^2}{2^2d^2} \right) \cos \frac{j\pi x}{2d} + b_j(t) \left(\frac{-j^2\pi^2}{2^2d^2} \right) \sin \frac{j\pi x}{2d} \right\} \end{aligned} \quad (5.8)$$

式(5.7)、式(5.8)で、フィックの第2法則を置き換えると次式を得ます。

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{\partial a_0(t)}{\partial t} + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ \frac{\partial a_j(t)}{\partial t} \cos \frac{j\pi x}{2d} + \frac{\partial b_j(t)}{\partial t} \sin \frac{j\pi x}{2d} \right\} \\ = -D \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ a_j(t) \left(\frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} \right) \cos \frac{j\pi x}{2d} + b_j(t) \left(\frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} \right) \sin \frac{j\pi x}{2d} \right\} \end{aligned} \quad (5.9)$$

左右両辺で係数比較をします。そして以下の関係が導かれます。

$$\frac{1}{2} \frac{\partial a_0(t)}{\partial t} = 0 \quad (5.10)$$

$$\frac{\partial a_j(t)}{\partial t} = -D \frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} a_j(t) \quad (5.11)$$

$$\frac{\partial b_j(t)}{\partial t} = -D \frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} b_j(t) \quad (5.12)$$

式(5.10)は、 $a_0(t)$ が時間に関係なく一定であることを示していますから、

$$a_0(t) = a_0(0) \quad (5.13)$$

です。

式(5.11)は常微分で置き換えることができ、変数分離をすると、

$$\frac{da_j(t)}{a_j(t)} = -D \frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} dt \quad (5.14)$$

となります。これに式(5.3)を代入して、両辺の積分を取ります。定速昇温実験では $T = T_0 + \beta t$ と書けますから、3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ) で説明した方法と数式上等価です。3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) の式(3.59)の関係から、

$$\begin{aligned} \int \frac{da_j(t)}{a_j(t)} &= -\frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} \int D(T) dt = -\frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} \int D_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dt \\ &= -\frac{j^2\pi^2}{2^2d^2\beta} \int D_0 \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} dT \end{aligned} \quad (5.15)$$

となります。式(3.56)を用いて積分します。

$$\ln a_j(t) = -\frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} D_0 \frac{kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + c \quad (5.16)$$

これより $a_j(t)$ は、

$$\begin{aligned} a_j(t) &= \exp\left\{c - \frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} D_0 \frac{kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\} \\ &= \exp(c) \exp\left\{-D_0 \frac{j^2\pi^2}{2^2d^2} \frac{kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\} \end{aligned} \quad (5.17)$$

となります。 $t = 0$ のとき、すなわち $T = T_0$ のとき、 $\exp(c)$ について解くと、

$$\exp(c) = a_j(0) \exp \left\{ D_0 \frac{j^2 \pi^2 k T_0^2}{2^2 d^2 \beta E} \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) \right\} \quad (5.18)$$

と決まります。式 (5.18) を式 (5.17) に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} a_j(t) &= a_j(0) \exp \left\{ D_0 \frac{j^2 \pi^2 k T_0^2}{2^2 d^2 \beta E} \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) \right\} \exp \left\{ -D_0 \frac{j^2 \pi^2 k T^2}{2^2 d^2 \beta E} \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \psi(T) \right\} \\ &= a_j(0) \exp \left[\frac{j^2 \pi^2 k D_0}{2^2 d^2 \beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \psi(T) \right\} \right] \end{aligned} \quad (5.19)$$

が求まります。式 (5.12) も同様に、

$$b_j(t) = b_j(0) \exp \left[\frac{j^2 \pi^2 k D_0}{2^2 d^2 \beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \psi(T) \right\} \right] \quad (5.20)$$

です。ここで $a_j(0)$ 、 $b_j(0)$ は、 $t = 0$ のときの $C(x, 0)$ のフーリエ係数です。

$$\begin{aligned} a_0(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) dx \\ a_j(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \cos \frac{j\pi x}{2d} dx \\ b_j(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \end{aligned} \quad (5.21)$$

以上が、膜内からの拡散による脱離信号モデルの一般解です。

ここで $\psi(T)$ は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E} \right)^{j-1} \quad (5.22)$$

の級数で計算可能です。またできる限り真の値が必要で、数値積分ができる環境をお持ちなら、次式を計算するのが望まれます。積分範囲は $0 \sim TK$ です。

$$\psi(T) = \frac{\int \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) dT}{\frac{kT^2}{E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right)} \quad (5.23)$$

5.1.2 単層膜均一分布モデルの解

一般解に示したように、 $C(x, 0)$ が判れば、脱離信号のモデル式を解くことができます。ここでは、最も簡単な例として、膜内の初期濃度が C_0 で均一の場合を考えます。

$C(x, 0)$ は、 $[-2d \sim 0]$ で $-C_0$ 、 $[0 \sim 2d]$ で C_0 となる関数です。このため $C(x, 0)$ は奇関数になります。

すると $a_0(0)$ は以下のようにになります。

$$\begin{aligned} a_0(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) dx \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.24)$$

また $a_n(0)$ は以下のようにになります。これも奇関数ですから、

$$\begin{aligned} a_j(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \cos \frac{j\pi x}{2d} dx \\ &= 0 \end{aligned} \quad (5.25)$$

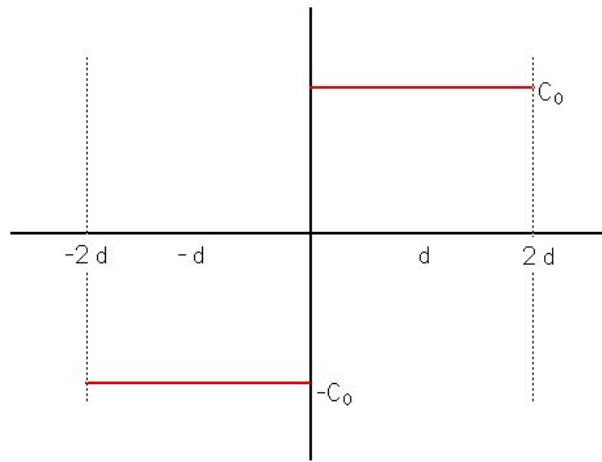


図 5.3: 初期濃度を定義する関数

また $b_j(0)$ は以下ようになります。

$$\begin{aligned}
 b_j(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \\
 &= \frac{1}{d} \int_0^{2d} C(x, 0) \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \\
 &= \frac{1}{d} \int_0^{2d} C_0 \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \\
 &= \frac{C_0}{d} \int_0^{2d} \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \\
 &= \frac{C_0}{d} \left[-\frac{2d}{j\pi} \cos \frac{j\pi x}{2d} \right]_0^{2d} \\
 &= \frac{-2C_0}{j\pi} \{ \cos j\pi - 1 \}
 \end{aligned} \tag{5.26}$$

となります。 $j =$ 偶数のとき $\cos j\pi = 1$ となりますから、 $j =$ 偶数では $b_j(0) = 0$ です。 $j =$ 奇数のとき $\cos j\pi = -1$ なので、 $j =$ 奇数のときのみ、

$$b_j(0) = \frac{-2C_0}{j\pi} \{-1 - 1\} = \frac{4C_0}{j\pi} \tag{5.27}$$

となります。式 (5.24)、式 (5.25)、式 (5.27) を、式 (5.13)、式 (5.19)、式 (5.20) に代入して、

$$a_0(t) = a_0(0) = 0 \tag{5.28}$$

$$\begin{aligned}
 a_j(t) &= a_j(0) \exp \left[\frac{j^2 \pi^2 k D_0}{2^2 d^2 \beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \psi(T) \right\} \right] \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

$$\begin{aligned}
 b_{j=odd}(t) &= b_j(0) \exp \left[\frac{j^2 \pi^2 k D_0}{2^2 d^2 \beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \psi(T) \right\} \right] \\
 &= \frac{4C_0}{j\pi} \exp \left[\frac{j^2 \pi^2 k D_0}{2^2 d^2 \beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{k T_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{k T} \right) \psi(T) \right\} \right]
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

$$b_{j=even}(t) = 0 \tag{5.31}$$

となります。この結果を式 (5.6) に代入します。そして $j = 2m + 1$ と置くと、

$$C(x, t) = \sum_{j=1,3,5,\dots}^{\infty} b_j(t) \sin \frac{j\pi x}{2d}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m=0}^{\infty} b_{(2m+1)}(t) \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2d} \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{(2m+1)\pi} \exp \left[\frac{(2m+1)^2 \pi^2 kD_0}{2^2 d^2 \beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \\
&\quad \times \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2d} \tag{5.32}
\end{aligned}$$

となります。さらに実験開始温度まで拡散が始まっていないとすると、 $T_0 = 0\text{K}$ から実験を開始したのと等価になりますから、

$$C(x, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{(2m+1)\pi} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi T}{2d} \right\}^2 \frac{kD_0}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right] \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2d} \tag{5.33}$$

が得られます。この式から計算した濃度分布の推移のイメージ図を、図 5.4 に示しました。

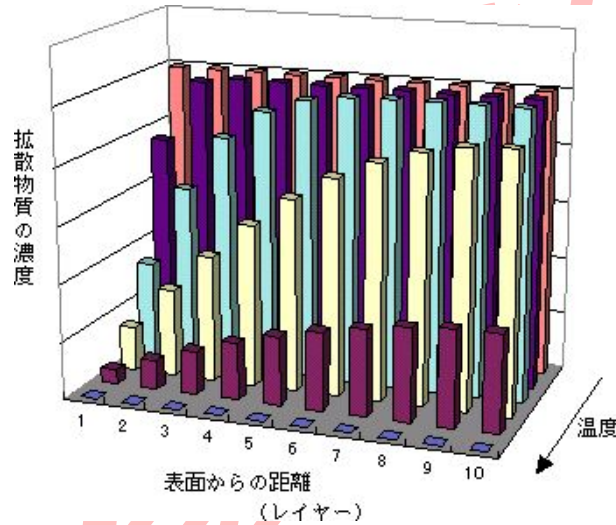


図 5.4: 式 (5.33) で求めた濃度分布の推移

フィックの第 1 法則を脱離速度 $q(t)$ の観点から見ると、脱離は向きが逆 (図 5.1 で右→左方向が正の値となります) なので符号が反転します。($q(t) = -J(t)$) このことを考慮して、式 (5.33) を式 (5.1) に代入すると、

$$\begin{aligned}
q(t) &= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \\
&= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \\
&\quad \times \frac{\partial}{\partial x} \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{(2m+1)\pi} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi T}{2d} \right\}^2 \frac{kD_0}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right] \sin \frac{(2m+1)\pi x}{2d} \right\rangle \Bigg|_{x=0} \\
&= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \\
&\quad \times \left\langle \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{(2m+1)\pi} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi T}{2d} \right\}^2 \frac{kD_0}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right] \frac{(2m+1)\pi}{2d} \cos \frac{(2m+1)\pi x}{2d} \right\rangle \Bigg|_{x=0} \\
&= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \\
&\quad \times \sum_{m=0}^{\infty} \frac{4C_0}{(2m+1)\pi} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi T}{2d} \right\}^2 \frac{kD_0}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right] \frac{(2m+1)\pi}{2d}
\end{aligned}$$

$$= \frac{2C_0D_0}{d} \exp\left\{\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{(2m+1)\pi}{2d}\right\}^2 \left\{\frac{kD_0}{\beta E}\right\} (T_0 + \beta t)^2 \exp\left\{\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} \psi(T_0 + \beta t)\right] \quad (5.34)$$

となり、拡散律速の脱離の式 (初期濃度 C_0 で均一) が求まります。

$q(T)$ はある時刻 t における脱離速度を示していますが、その時刻 t における温度 T の関数として表します。もちろん $T = T_0 + \beta t$ としたことで、 t と T の間に線形性があるためできることです。こうすると、実際の実験データを考察するときに便利です。

$$q(T) = \frac{2C_0D_0}{d} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{(2m+1)\pi T}{2d}\right\}^2 \left\{\frac{kD_0}{\beta E}\right\} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \psi(T)\right] \quad (5.35)$$

ただし、 $q(T)$ は温度 T における単位時間当たりの拡散量 (molecs./sec) であることを、忘れてはなりません。

この式で計算した酸化膜中の水素の脱離信号を図 5.5 に、水の脱離信号を図 5.6 に示しました。このとき水に対して、 $D_0 = 1 \times 10^{-6}$ [cm²/sec]、 $E = 0.79$ [eV] という値を用いました [11]。また水素に対して、 $D_0 = 5.7 \times 10^{-4}$ [cm²/sec]、 $E = 0.45$ [eV] という値を用いました [11]。また昇温速度は 60 [K/min]、膜厚は 1 [μm] としました。

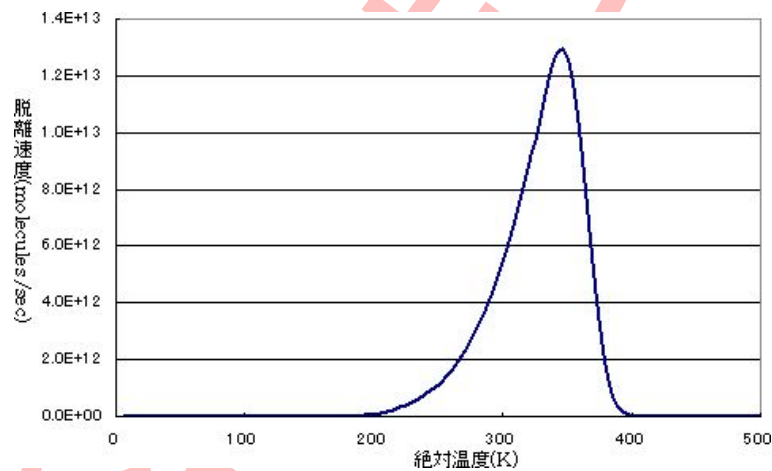


図 5.5: 式 (5.34) で求めた酸化膜中の水素の脱離信号

5.2 複合膜の下層膜からの脱離速度 (拡散)

単層膜での拡散に続き、多層膜からの拡散による脱離を考察します。図 5.7 に 2 層膜のモデルを示しました。b 層/a 層/基板からなる 2 層膜で、拡散物質は a 層中に均一に分布しているものを考えます。昇温脱離実験を行うと、拡散物質は a 層 → b 層 → 真空へと移動します。

定速昇温脱離実験において、試料温度は $T = T_0 + \beta t$ で表わされます。 T_0 は実験開始温度で、 β は昇温速度、 t は実験経過時間です。この定速昇温実験で、a 層と b 層の拡散係数および溶解度係数がどの温度でも一致する、界面での拡散抵抗が無視できるという限定条件をとれば、

$$q(T) = \frac{2C_0D_0}{d} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\}$$

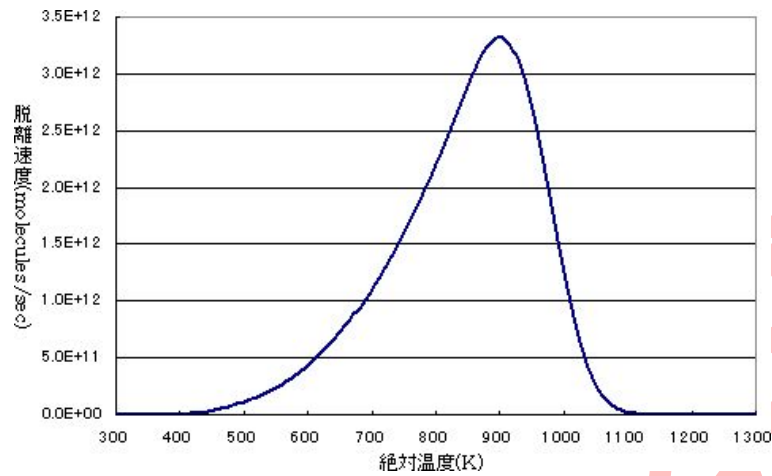


図 5.6: 式 (5.34) で求めた酸化膜中の水の脱離信号

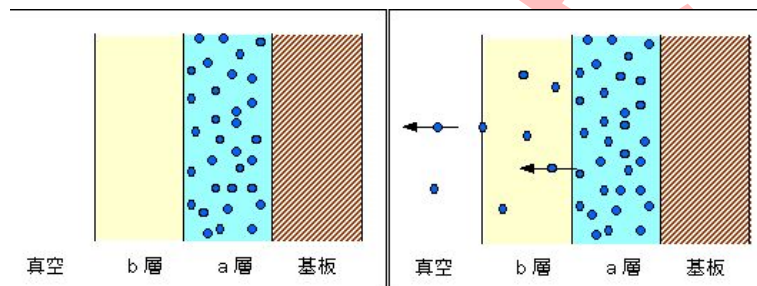


図 5.7: 多層膜のモデル

$$\begin{aligned} & \times \sum_{m=1}^{\infty} \sin\left(\frac{m\pi}{2}\right) \sin\left(\frac{m\pi d_a}{2d}\right) \\ & \times \exp\left[-\left\{\frac{m\pi T}{2d}\right\}^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E}\right) \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \psi(T)\right] \end{aligned} \quad (5.36)$$

なる脱離速度の式が成立します。ここで、 $q(t)$ は脱離速度 (molecs./sec)、 C_0 は初期状態での a 層の拡散物質の濃度、 D_0 は拡散の振動項、 E は拡散の活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 d は a+b 層の厚さ、 d_a は a 層の厚さです。 $\psi(T)$ は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E}\right)^{j-1} \quad (5.37)$$

で与えられます。

5.2.1 複合膜の脱離モデルの考察

図 5.7 のようなモデルでは、どのようにして脱離が起こるのでしょうか。次の 3 つの現象が同時に起こり、脱離が進むものと考えられます。

1. a 層中の拡散物質は b 層方向に拡散により移動します。
2. a 層と b 層の界面を拡散物質が a 層から b 層へ透過します。このとき界面の a 層側と b 層側で濃度差ができます。
3. 界面の b 層側へ透過した拡散物質は、真空方向に拡散により移動し、真空へ放出されます。

このモデルを検討するときには、界面における分配の問題や、a層b層での拡散係数の違いを考慮する必要があります。

分配

a層とb層の界面における拡散物質の濃度比 $K = C_b/C_a$ は、溶解度係数 S を用いて、

$$K = \frac{C_b}{C_a} = \frac{S_b}{S_a} \quad (5.38)$$

と表わすことができます。溶解度係数 S とは、膜が拡散物質が分圧 P で存在する環境に置かれたとき、膜表面近傍での拡散物質の濃度 C を P と関係づける係数です [ヘンリーの法則]。

$$C = S \cdot P \quad (5.39)$$

式 (5.38) の関係は、厳密には「定常状態における多層膜のガス透過特性」を考察したときに誘導できますが、ここでは省略します。簡単な考え方としては、「界面が厚さ 0 の空間であり、a層と界面の間に $C_a = S_a P$ 、b層と界面の間に $C_b = S_b P$ の関係が成立している」とします。界面の空間では分圧 P は同じですから、

$$P = \frac{C_a}{S_a} = \frac{C_b}{S_b} \Big|_{\text{界面、定常状態}} \quad (5.40)$$

となり、これを変形すれば式 (5.38) が導かれます。式 (5.38) は、界面における a層から b層への透過量が一定のときのみ成立します。このことは拡散物質が無機ガスである場合にのみ、ガス透過実験により確認されています。

溶解度係数 S は次式で与えられます [12]。

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{E_s}{kT}\right) \quad (5.41)$$

拡散

拡散については、単層膜のところで説明したように、フィックの第1法則とフィックの第2法則に従います。ただ、a層とb層で拡散係数が異なりますから注意が必要です。それぞれの拡散係数は、

$$\begin{aligned} D_a &= D_{0a} \exp\left(-\frac{E_{Da}}{kT}\right) \\ D_b &= D_{0b} \exp\left(-\frac{E_{Db}}{kT}\right) \end{aligned} \quad (5.42)$$

で与えられます。もちろん、これらの式は温度一定の条件でのみ実証されています。

5.2.2 均一分布モデルの限定条件下での解

界面での分配、a層b層での拡散を盛り込んで数式モデルを作り、それを解くことは困難です。脱離中の濃度分布のイメージを図 5.8 に示しました。

そこで非常に大胆な限定条件の下に数式モデルを作ります。現実にはあり得ない条件ですが、「単層膜から多層膜になったときに信号がどのように変化するか」という感じをつかむには充分でしょう。a層とb層で、

$$\begin{aligned} D_{0a} &= D_{0b} \\ E_{Da} &= E_{Db} \\ S_{0a} &= S_{0b} \\ E_{Sa} &= E_{Sb} \end{aligned} \quad (5.43)$$

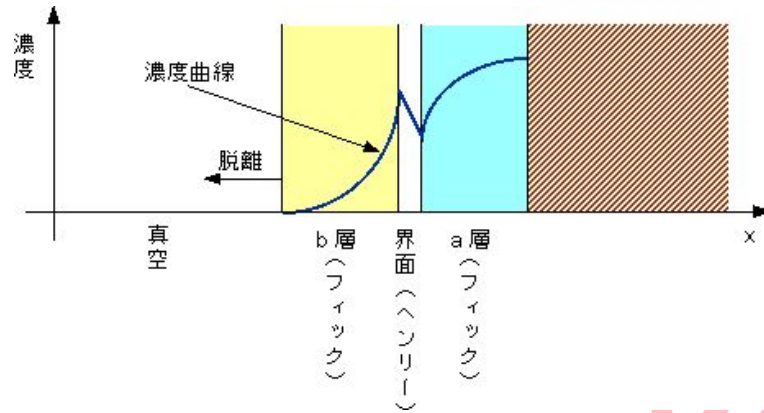


図 5.8: 多層膜での脱離中の濃度分布 (イメージ図)

が成立するという条件です。これは a 層と b 層の拡散係数がどの温度でも一致し、分配係数がどの温度でも 1 になるということです。すると多層膜は、実験開始段階で a 層部分にのみ拡散物質が偏在している単層膜に置き換えることが可能です。単層膜で求めた一般解がそのまま利用できることとなります。もちろん前提や仮定は同じとします。

$$C(x, t) = \frac{a_0(t)}{2} + \sum_{j=1}^{\infty} \left\{ a_j(t) \cos \frac{j\pi x}{2d} + b_j(t) \sin \frac{j\pi x}{2d} \right\} \quad (5.44)$$

$$a_0(t) = a_0(0)$$

$$a_j(t) = a_j(0) \exp \left[\left(\frac{j\pi}{2d} \right)^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right]$$

$$b_j(t) = b_j(0) \exp \left[\left(\frac{j\pi}{2d} \right)^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \quad (5.45)$$

$$a_0(0) = \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) dx$$

$$a_n(0) = \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \cos \frac{n\pi x}{2d} dx$$

$$b_n(0) = \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \sin \frac{n\pi x}{2d} dx \quad (5.46)$$

これらをフィックの第 1 法則に適用し、脱離速度 $q(t)$ の式を求めることができます。 $q(t)$ は $x = 0$ における拡散物質の移動速度です。このとき脱離の方向が、座標上で拡散の方向と反対になることに注意します。

$$q(t) = D_0 \exp \left(-\frac{E}{kT(t)} \right) \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \Big|_{x=0} \quad (5.47)$$

初期条件を設定して式 (5.44)、式 (5.45)、式 (5.46) を解き、その結果から脱離速度を求めます。初期状態で $C(x, 0)$ を図 5.9 のように定めます。 $C(x, 0)$ は $[-2d \sim 2d]$ の範囲で定義します。 $[d - d_a \sim d + d_a] = C_0$ 、 $[-d - d_a \sim -d + d_a] = -C_0$ 、それ以外で 0 となる関数です。

まず式 (5.46) を計算します。

$$\begin{aligned} a_0(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) dx \\ &= 0 \quad \{ C(x, 0) = \text{奇関数のため} \} \end{aligned}$$

$$a_j(0) = \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \cos \frac{j\pi x}{2d} dx$$

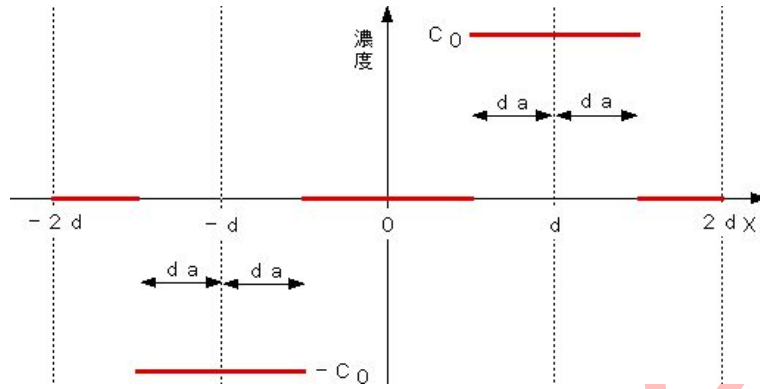


図 5.9: 多層膜からの脱離を求めるときの初期濃度分布

$$\begin{aligned}
 &= 0 \quad \left\{ C(x, 0) \cos \frac{j\pi x}{2d} = \text{奇関数のため} \right\} \\
 b_j(0) &= \frac{1}{2d} \int_{-2d}^{2d} C(x, 0) \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \\
 &= \frac{1}{d} \int_{-2d}^0 C(x, 0) \sin \frac{j\pi x}{2d} dx \\
 &= \frac{1}{d} \int_0^{d-d_a} 0 dx + \frac{1}{d} \int_{d-d_a}^{d+d_a} C_0 \sin \frac{j\pi x}{2d} dx + \frac{1}{d} \int_{d+d_a}^{2d} 0 dx \\
 &= \frac{C_0}{d} \left[-\frac{2d}{j\pi} \cos \frac{j\pi x}{2d} \right]_{d-d_a}^{d+d_a} \\
 &= \frac{-2C_0}{j\pi} \left\{ \cos \frac{j\pi(d+d_a)}{2d} - \cos \frac{j\pi(d-d_a)}{2d} \right\} \\
 &= \frac{2C_0}{j\pi} \left\{ \cos \left(\frac{j\pi}{2} - \frac{j\pi d_a}{2d} \right) - \cos \left(\frac{j\pi}{2} + \frac{j\pi d_a}{2d} \right) \right\} \\
 &= \frac{4C_0}{j\pi} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \tag{5.48}
 \end{aligned}$$

従って、

$$\begin{aligned}
 a_0(t) &= 0 \\
 a_j(t) &= 0 \\
 b_j(t) &= \frac{4C_0}{j\pi} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \\
 &\quad \times \exp \left[\left(\frac{j\pi}{2d} \right)^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \tag{5.49}
 \end{aligned}$$

となります。これを式 (5.44) に代入して、

$$\begin{aligned}
 C(x, t) &= \sum_{j=1}^{\infty} \frac{4C_0}{j\pi} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \\
 &\quad \times \exp \left[\left(\frac{j\pi}{2d} \right)^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \\
 &\quad \times \sin \frac{j\pi x}{2d} \tag{5.50}
 \end{aligned}$$

さらに、実験開始温度まで拡散が始まっていないとすると、 $T_0 = 0\text{K}$ と等価になりますから、

$$C(x, t) = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{4C_0}{j\pi} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \times \exp \left\{ - \left(\frac{j\pi T}{2d} \right)^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \sin \frac{j\pi x}{2d} \quad (5.51)$$

を得ます。この式から $\psi(T) = 1$ として計算した濃度分布の推移を図 5.10 に示します。

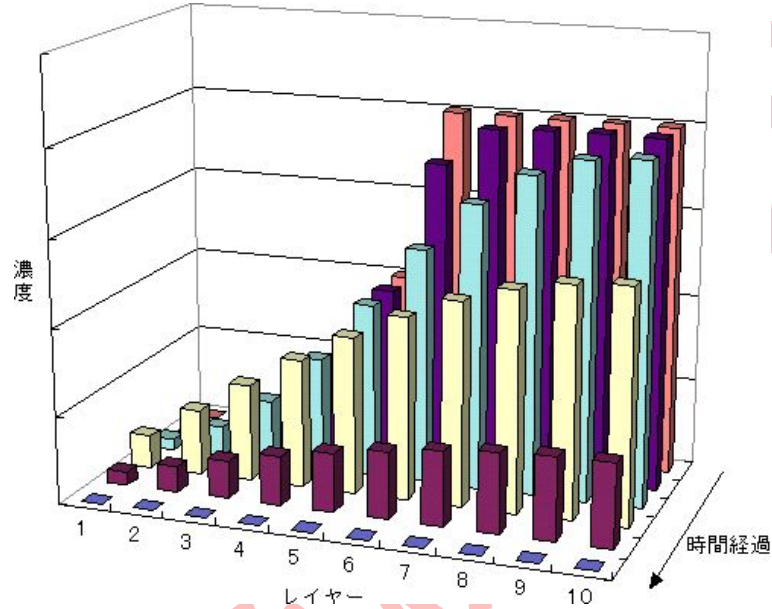


図 5.10: 多層膜からの拡散における濃度分布の推移

式 (5.51) を式 (5.47) に代入し、 $T = T_0 + \beta t$ の定速昇温条件を合わせて考えると、

$$\begin{aligned} q(t) &= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \left. \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right|_{x=0} \\ &= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \frac{\partial}{\partial x} \left\langle \sum_{j=1}^{\infty} \frac{4C_0}{j\pi} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \right. \\ &\quad \times \exp \left[- \left\{ \frac{j\pi T(t)}{2d} \right\}^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \psi \{T(t)\} \right] \sin \frac{j\pi x}{2d} \left. \right\rangle_{x=0} \\ &= D_0 \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{4C_0}{j\pi} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \\ &\quad \times \exp \left[- \left\{ \frac{j\pi T(t)}{2d} \right\}^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \psi \{T(t)\} \right] \frac{j\pi}{2d} \cos \frac{j\pi x}{2d} \left. \right|_{x=0} \\ &= \frac{2C_0 D_0}{d} \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \sum_{j=1}^{\infty} \sin \frac{j\pi}{2} \sin \frac{j\pi d_a}{2d} \\ &\quad \times \exp \left[- \left\{ \frac{j\pi T(t)}{2d} \right\}^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E} \right) \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \psi \{T(t)\} \right] \end{aligned} \quad (5.52)$$

が導かれます。

ここでも時刻 t における温度 T の関数として表すことにします。もちろん $T = T_0 + \beta t$ としたことで、 t と T の間に線形性があるためできることです。こうすると、実際の実験データを考察するときに便利です。このとき、単層膜のモデル式に合わせるため、 $j \rightarrow m$ と表記を変えました。

$$q(T) = \frac{2C_0D_0}{d} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \sum_{m=1}^{\infty} \sin \frac{m\pi}{2} \sin \frac{m\pi d_a}{2d} \times \exp\left\{-\left(\frac{m\pi T}{2d}\right)^2 \left(\frac{kD_0}{\beta E}\right) \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\} \quad (5.53)$$

ただし、 $q(T)$ は温度 T における単位時間当たりの拡散量 (molecs./sec) であることを、忘れてはなりません。

$\psi(T) = 1$ と仮定して、この式で計算した酸化膜中の水素の脱離信号を図 5.11 と図 5.13 に、水の脱離信号を図 5.12 と図 5.14 に示しました。図 5.11 と図 5.12 は a 層厚さ=1[μm] に対して総膜厚を変化させたものです ($d = d_a$ 、 $d = 2d_a$ 、 $d = 4d_a$ 、 $d = 8d_a$)。図 5.13 と図 5.14 は a 層厚さ=0.1[μm] に対して総膜厚を変化させたものです ($d = d_a$ 、 $d = 2d_a$ 、 $d = 4d_a$ 、 $d = 8d_a$)。このとき水に対して、 $D_0 = 1.0 \times 10^{-6}$ [cm^2/sec]、 $E = 0.79$ [eV] という値を用いました [11]。また水素に対して、 $D_0 = 5.7 \times 10^{-4}$ [cm^2/sec]、 $E = 0.45$ [eV] という値を用いました [11]。また昇温速度は 60[K/min] としました。

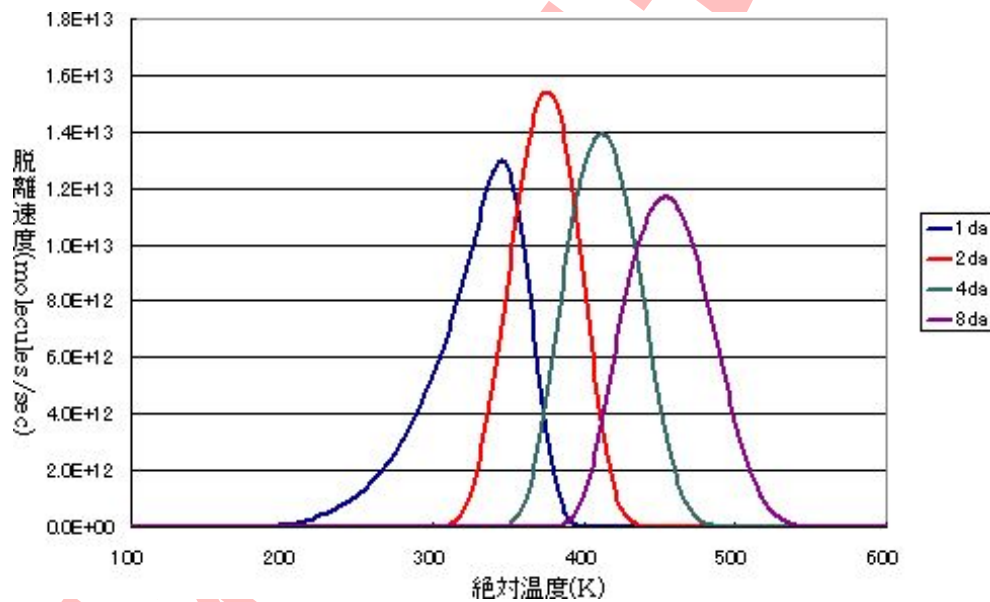


図 5.11: 式 (5.53) で求めた酸化膜中の水素の脱離信号 (総膜厚変化=1 ~ 8 μm)

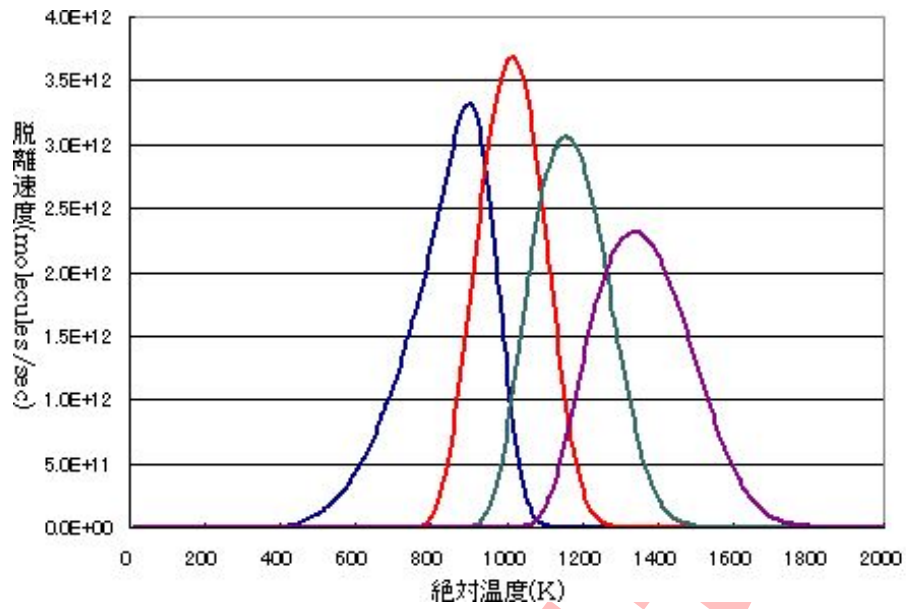


図 5.12: 式 (5.53) で求めた酸化膜中の水の脱離信号 (総膜厚変化=1 ~ 8 μ m)

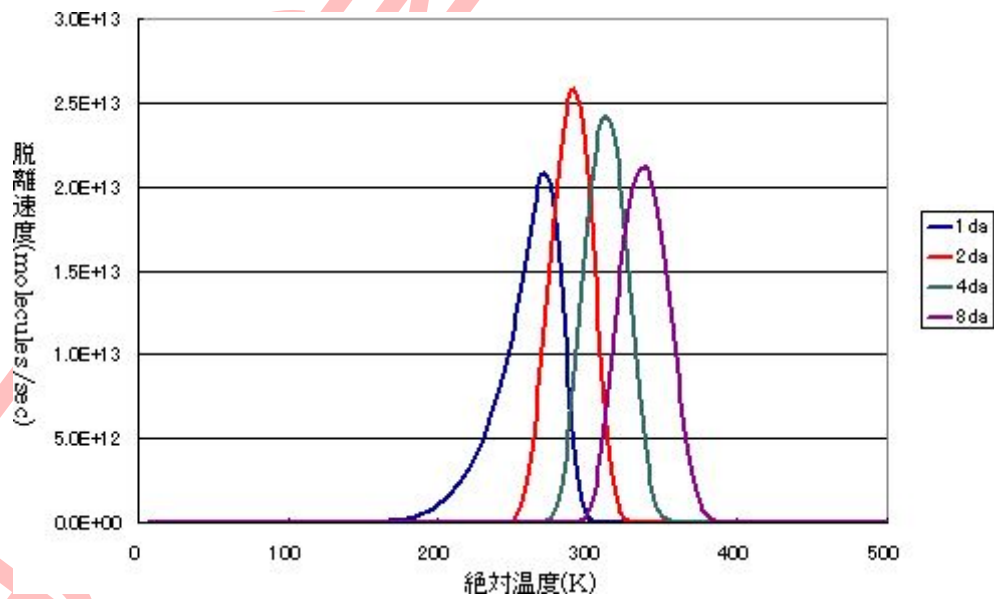


図 5.13: 式 (5.53) で求めた酸化膜中の水素の脱離信号 (総膜厚変化=0.1 ~ 0.8 μ m)

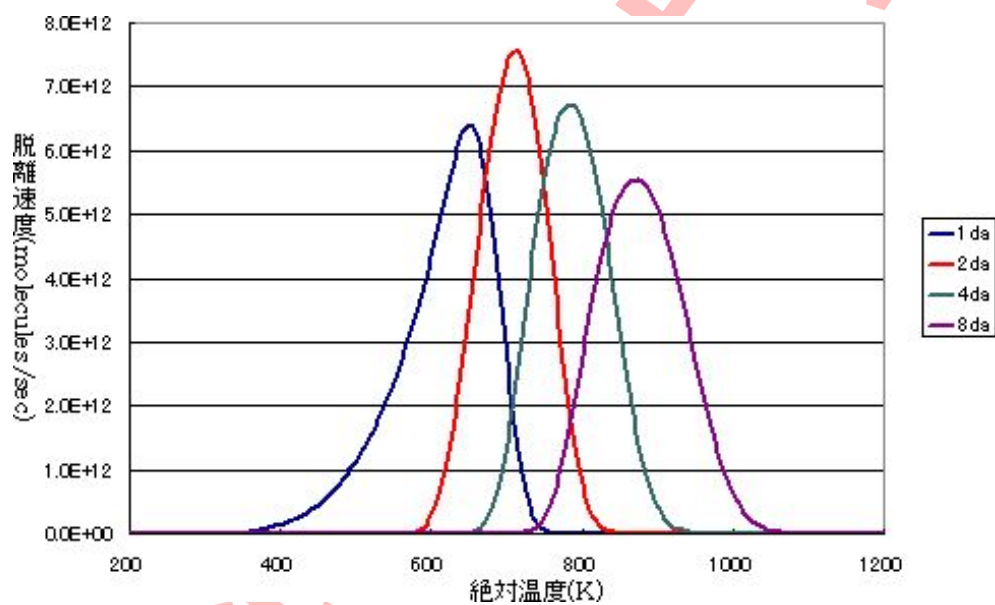


図 5.14: 式 (5.53) で求めた酸化膜中の水の脱離信号 (総膜厚変化=0.1 ~ 0.8 μm)