

昇温脱離分析法

電子科学株式会社 宮林延良
沖電気工業株式会社 平下紀夫

2005 年 10 月 6 日

目次

目次	1
第 1 章 はじめに	3
記号表	4
第 2 章 昇温脱離分析における脱離速度と分圧の関係	5
2.1 脱離速度と分圧の比例関係	5
第 3 章 表面反応における脱離速度の算出	7
3.1 表面反応のモデル式	7
3.2 1 次脱離反応の場合	8
3.3 1 次以外の脱離反応の場合	9
3.4 補足 (反応速度式と脱離速度・アレニウスの式の積分)	10
3.4.1 昇温脱離法における反応速度式	10
3.4.2 アレニウスの式の積分 (換算時間)	13
3.4.3 アレニウスの式の積分 (近似解)	14
級数 $\psi(T)$ の近似計算	15
第 4 章 脱離反応の活性化エネルギーの算出法	17
4.1 Ozawa の方法の紹介	17
4.1.1 データ解析手順	17
4.1.2 式の誘導	18
4.2 赤平の方法の紹介	20
4.2.1 データ解析手順	20
4.2.2 式の誘導	21
4.3 1 回の昇温脱離実験で求める方法 (ESCO 法)	24
4.3.1 データ解析手順	25
4.3.2 式の誘導	26
おまけ	28
第 5 章 薄膜からの脱離速度の算出	29
5.1 単層膜からの脱離速度 (拡散)	29
5.1.1 単層膜の一般解	30
5.1.2 単層膜均一分布モデルの解	32
5.2 複合膜の下層膜からの脱離速度 (拡散)	35

5.2.1	複合膜の脱離モデルの考察	36
	分配	37
	拡散	37
5.2.2	均一分布モデルの限定条件下での解	37
第6章	昇温脱離信号のシミュレーション	44
6.1	活性化エネルギーの違いによる信号変化	45
6.1.1	0次脱離反応の場合	45
6.1.2	1次脱離反応の場合	45
6.1.3	2次脱離反応の場合	46
6.1.4	拡散律速の場合	46
6.2	頻度因子(振動項)の違いによる信号変化	47
6.2.1	0次脱離反応の場合	47
6.2.2	1次脱離反応の場合	47
6.2.3	2次脱離反応の場合	48
6.2.4	拡散律速の場合	48
6.3	吸着・溶存分子の数の違いによる信号変化	49
6.3.1	0次脱離反応の場合	49
6.3.2	1次脱離反応の場合	49
6.3.3	2次脱離反応の場合	50
6.3.4	拡散律速の場合	50
6.4	昇温速度の違いによる信号変化	51
6.4.1	0次脱離反応の場合	51
6.4.2	1次脱離反応の場合	51
6.4.3	2次脱離反応の場合	52
6.4.4	拡散律速の場合	52
参考文献		53

第1章

はじめに

昇温脱離分析法とは、古くは触媒分野で酸点・塩基点を評価するために使用されてきた方法です。一旦、触媒の温度を高温まで上昇させ吸着しているガスを除去し、その後 NH_3 や CO_2 を吸着させます。その触媒を、再度プログラミングした条件で昇温させることで NH_3 や CO_2 を再脱離させ、その脱離量から酸点・塩基点を評価します。ところで、吸着再脱離の過程を経なくとも、試料を昇温するだけで有用な情報を与える場合が多々あります。元々試料に吸着していた物質・試料に溶け込んでいた物質の評価などで、試料を昇温することにより物質をガス成分として追い出して分析する方法です。ところが、これらの物質は微量な上、成分を分離して測定する必要があります(触媒の場合は量が多く、 NH_3 か CO_2 のみを測定する)。そのため、この種の昇温脱離分析装置の検出器には、ほとんど質量分析装置が用いられます。

極微量用の昇温脱離分析装置には2種類あります。ひとつは、高純度のキャリアガス中で昇温脱離実験を行い、脱離成分を濃縮後、キャリアガス共々質量分析装置に導く装置です。もうひとつは、真空中に置いた試料を加熱し、脱離成分を同じ真空系に配置した質量分析装置で測定する装置です。どちらの装置も、特長を備えており、実験の目的によって使い分ける必要があります。

電子科学株式会社では、真空タイプの昇温脱離分析装置を市販しており、様々な分野でご利用頂いています。装置開発以来、半導体分野において材料評価やプロセス設計支援に使われています。最近になって、各種薄膜(撥水、光学、対摩耗、光触媒)、構造材料(ガラスファイバ、真空部品、セラミックス)、吸蔵材料(水素吸蔵)など、ほとんどの開発分野で利用されはじめました。

このように装置の利用範囲が広がるとともに、お客様から昇温脱離法の原理面についてのお問い合わせを頂くようになりました。それにお応えすべく、本資料をまとめることに致しました。本資料の基本となっているのは、化学反応速度式、拡散方程式(フィックの法則)、アレニウスの式です。

記号表

記号	数値	表示単位	意味	備考
a_j, b_j	-	-	フーリエ係数	
a, b	-	-	添え字	
c, c'	-	-	積分定数	
i, j, l, m	-	-	整数変数	
K, L, M	-	-	係数	
X, Y, Z	-	-	代替変数	
A	-	m^2	面積	
C	-	molecs./m^3	濃度	
d	-	m	厚さ	
D	-	m^2/sec	拡散係数	
D_0	-	m^2/sec	振動項	
E	-	J	活性化エネルギー	
E_d, E_s	-	J	拡散、溶解の活性化エネルギー	
J	-	$\text{molecs./m}^2\text{sec}$	拡散速度	
k	1.38E-23	J/K	ボルツマン定数	8.62E-5[eV/K]
N	-	mol	分子の数	
P	-	Pa	圧力	
q	-	molecs./sec	脱離速度	
R	8.31E+00	J/molK	気体定数	
S	-	m^3/sec	排気速度	
t	-	sec	時間	SI 単位=s
T, T_0	-	K	絶対温度、昇温開始温度	
V	-	m^3	容積	
x	-	m	距離、長さ	
α	-	無次元	反応率	
β	-	K/sec	昇温速度	
ν	-	?	反応速度定数	単位は反応次数によって変化
ν_0	-	?	頻度因子	単位は反応次数によって変化
v	-	molecs./sec	反応速度	
σ, σ_0	-	molecs.	脱離成分の数、初期分子の数	
Θ	-	sec	換算時間	
p	-	-	Doyle の p 関数	
g	-	-	α の積分関数	
G	-	-	σ の積分関数	
ψ	-	-	Doyle の p 関数中の級数	
Φ	-	-	σ から α を求める関数	
Ψ	-	-	Θ から α を求める関数	

第2章

昇温脱離分析における脱離速度と分圧の関係

まず、真空タイプの昇温脱離分析装置が成立する条件について説明します。真空タイプの昇温脱離分析装置が成立するためには、脱離した成分が一定の比率で質量分析装置に導かれる必要があります。たとえば脱離した成分が十分に排気されない状況では、真空系内に脱離成分が残留してしまい、真に脱離した以上の量が質量分析装置に導かれてしまいます。そうすると、本来あるべき脱離曲線(横軸に時間または温度をとって、縦軸に脱離成分の量をプロットしたグラフ)からかけ離れたものになってしまいます。

脱離成分が一定の比率で質量分析装置に導かれるためには、脱離速度と真空系内の分圧が比例関係になればなりません。式で表すと次のようになります。

$$\text{脱離速度} = \text{真空系内の脱離成分の分圧} = \text{質量分析装置の強度} \quad (2.1)$$

この関係が成立すれば、分圧に比例する質量分析装置のイオン電流値を測定することで、脱離速度を求めることができます。そのためには「脱離による圧力変化が排気速度に比べて十分に小さい」という条件が必要です。

2.1 脱離速度と分圧の比例関係

Δt 時間に真空チャンバ内で増減する分子の数は、一種類の分子に注目すると、

$$Vm^3 \text{ のチャンバに圧力変化を起こす増減分子の数} = \text{脱離分子の数} - \text{排気される分子の数} \quad (2.2)$$

です。理想気体の状態方程式 $N = PV/RT$ から各項は以下ようになります。

$$\begin{aligned} \text{左辺} &= \Delta N = (P_1 - P_0)V/RT = \Delta PV/RT \\ \text{右辺 1 項} &= Aq(t)\Delta t \\ \text{右辺 2 項} &= PS\Delta t/RT \end{aligned} \quad (2.3)$$

ここで P_0 はある時刻のチャンバ分圧、 P_1 は Δt 後のチャンバ分圧、 A は試料面積、 $q(t)$ は脱離速度(単位面積、単位時間あたりに脱離する分子の数)、 S は排気速度(単位時間あたりの排気容量)です。

式(2.3)を式(2.2)に代入すると、

$$\Delta PV/RT = Aq(t)\Delta t - PS\Delta t/RT \quad (2.4)$$

となります。両辺を Δt で割ると、

$$\frac{V}{RT} \left(\frac{\Delta P}{\Delta t} \right) = Aq(t) - \frac{PS}{RT} \quad (2.5)$$

となります。両辺に (RT/PV) を掛け、右辺第2項を移項します。

$$\frac{1}{P} \left(\frac{\Delta P}{\Delta t} \right) + \frac{S}{V} = \frac{ART}{PV} q(t) \quad (2.6)$$

排気速度が、圧力変化に比べて十分に大きいときは、

$$\frac{1}{P} \left(\frac{\Delta P}{\Delta t} \right) \ll \frac{S}{V} \quad (2.7)$$

なので、式 (2.6) の左辺第 1 項を無視して、

$$\frac{S}{V} = \frac{ART}{PV} q(t) \quad (2.8)$$

となります。両辺に PV を掛け、 S で除すると、

$$P = \frac{ART}{S} q(t) \quad (2.9)$$

が誘導されます。 $K = 1/RT$ と置くと、

$$P = \frac{A}{SK} q(t) \quad (2.10)$$

となります。ここで 25 °C (298K) における K の値は、

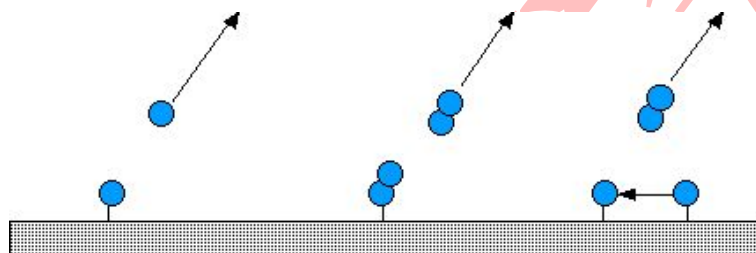
$$\begin{aligned} K &= (RT)^{-1} = \{8.31441(J/molK) \cdot 298(K)\}^{-1} \\ &= \{2482.769(J/mol)\}^{-1} \\ &= \{2482.769(Pam^3)/6.022 \times 10^{23}molecs.\}^{-1} \\ &= \{4.12283 \times 10^{-21}(Pam^3/molecs.)\}^{-1} \\ &= 2.4255 \times 10^{20}(molecs./Pam^3) \end{aligned} \quad (2.11)$$

です。

第 3 章

表面反応における脱離速度の算出

この章では、定速昇温の昇温脱離分析における表面脱離信号のモデル式を検討します。



試料表面からの脱離は、脱離反応で、化学反応速度論によって説明されます。1 次反応の時、ある温度 T における脱離速度 (molecs./sec) は次のモデル式になります。

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \sigma_0 \exp\left\{\frac{-\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\} \quad (3.1)$$

1 次反応以外の時、ある温度 T における脱離速度 (molecs./sec) は次のモデル式になります。

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[\frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.2)$$

ここで $\psi(T)$ は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E}\right)^{j-1} \quad (3.3)$$

で与えられます。

表面での反応を理解するには、[岩波講座 物理の世界 表面の化学 化学反応の物理、村田好正 (岩波書店)] がお勧めです。

3.1 表面反応のモデル式

試料表面から脱離する物質の脱離速度 $q(t)$ は、

$$q(t) = \nu \sigma^n(t) \quad (3.4)$$

と表されます。ここで ν は反応速度定数、 $\sigma(t)$ は脱離物質の数 (ν の単位の取り方で濃度でなくても良い)、 n は反応次数です。濃度の異なる 2 種の物質 a、b が表面に存在しており、それらが会合脱離するときは、

$$q(t) = \nu_{ab} \sigma_a^n(t) \sigma_b^m(t) \quad (3.5)$$

となります。

以降は簡単のため式 (3.4) の反応速度式をもとに説明します。反応速度定数 ν はアレニウスの式より、

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.6)$$

与えられます。ここで E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 ν_0 は頻度因子です。[ν は時間に依存しないことに留意しましょう。]

式 (3.6) を式 (3.4) に代入して次式を得ます。

$$q(t) = \nu_0 \sigma^n(t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.7)$$

式 (3.7) の右辺にはその時間での濃度 $\sigma(t)$ が含まれており、そして $\sigma(t)$ はその時間までの $q(t)$ に依存します。すなわち式 (3.7) を直接利用するには、繰り返し計算により順次求める必要があります。任意の温度での脱離速度を求めるには多大な計算が必要になります。

$$\begin{aligned} \sigma(t_i) &\rightarrow q(t_i) \\ \sigma(t_i) - q(t_i) &\rightarrow \sigma(t_{i+1}) \end{aligned}$$

そこで温度を与えれば、そのときの脱離速度を計算できる式を求めてみます。脱離速度は、試料表面の物質濃度の減少分に一致するとすれば、次のようになります。

$$q(t) = \frac{\sigma(t) - \sigma(t + \Delta t)}{\Delta t} = -\frac{\Delta \sigma(t)}{\Delta t} \quad (3.8)$$

$\lim_{\Delta t \rightarrow 0}$ とすれば、微分表現ができ、

$$q(t) = -\frac{d\sigma(t)}{dt} \quad (3.9)$$

と得ます。この式 (3.9) を、式 (3.7) に代入し、変数分離すると次式となります。

$$\frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = -\nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.10)$$

この式は温度が一定のとき成立します。詳しくは 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ) で述べますが、仮に次式が成立するとして話を進めます。

$$\frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = -\nu_0 \exp\left\{\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} dt \quad (3.11)$$

ここで T は、初期温度 T_0 から定速昇温速度 β で昇温するとして与えました。

式 (3.11) を積分して解を求めますが、 $n = 1$ のときと、 $n \neq 1$ で左辺の積分形が異なるため、それぞれについて解きます。

3.2 1次脱離反応の場合

$n = 1$ のとき、式 (3.11) 分は、3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) に示したように積分でき、温度の関数として表せます。

$$\begin{aligned} \int \frac{d\sigma(t)}{\sigma(t)} &= -\nu_0 \int \exp\left\{\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} dt \\ \ln \sigma(t) &= -\nu_0 \left\{ \frac{kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + c \right\} \\ &= -\frac{\nu_0 kT^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + c' \end{aligned} \quad (3.12)$$

両辺の指数を取ると、

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) + c' \right\} \\ &= \exp(c') \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\}\end{aligned}\quad (3.13)$$

となります。\$t = 0\$ での初期値、\$\sigma(t) = \sigma_0\$、\$T = T_0\$ から \$\exp(c')\$ を求めると、

$$\exp(c') = \sigma_0 \exp \left\{ \frac{\nu_0 k T_0^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) \right\} \quad (3.14)$$

が得られます。式 (3.14) を式 (3.13) に代入すると、

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= \sigma_0 \exp \left\{ \frac{\nu_0 k T_0^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) \right\} \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \\ &= \sigma_0 \exp \left[\frac{\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right]\end{aligned}\quad (3.15)$$

となり、これを式 (3.7) を元に脱離速度を示すと、

$$q(t) = \nu_0 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \sigma_0 \exp \left[\frac{\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \quad (3.16)$$

を得ます。さらに実験開始温度まで脱離が始まっていないと仮定すると、\$T_0 = 0\text{K}\$ から実験したのと等価となりますから、

$$q(t) = \nu_0 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \quad (3.17)$$

として \$n = 1\$ の表面脱離のモデル式が得られます。

\$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。

$$q(T) = \nu_0 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \quad (3.18)$$

ただし、\$q(T)\$ は温度 \$T\$ における単位時間当たりの吸着物質の減少量 (molecs./sec) であることを、忘れてはなりません。

3.3 1 次以外の脱離反応の場合

\$n \neq 1\$ のとき、式 (3.11) の右辺の積分は \$n = 1\$ と同じになります。一方、左辺の積分は、

$$\int \frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = \int \sigma^{-n}(t) d\sigma(t) = \frac{\sigma^{-n+1}(t)}{(-n+1)} = \frac{1}{(1-n)\sigma^{(n-1)}(t)} \quad (3.19)$$

です。従って、式 (3.11) の積分は、

$$\frac{1}{(1-n)\sigma^{(n-1)}(t)} = -\frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) + c \quad (3.20)$$

となります。両辺に \$-1\$ を乗じて、逆数を取ります。さらに \$(n-1)\$ で除します。

$$\begin{aligned}(n-1)\sigma^{(n-1)}(t) &= \left\{ \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) - c \right\}^{-1} \\ \sigma^{(n-1)}(t) &= \left\{ \frac{\nu_0 k T^2(n-1)}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) + c' \right\}^{-1}\end{aligned}\quad (3.21)$$

ここで $c' = -c(n-1)$ としました。 $t = 0$ の初期条件、 $\sigma(t) = \sigma_0$ 、 $T = T_0$ で c' を求めます。

$$c' = \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} - (n-1) \frac{\nu_0 k T_0^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) \quad (3.22)$$

です。これを式 (3.21) に代入してまとめます。

$$\sigma^{(n-1)}(t) = \left\{ \frac{\nu_0 k T^2 (n-1)}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) - \frac{\nu_0 k T_0^2 (n-1)}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right\}^{-1} \quad (3.23)$$

両辺を $1/(n-1)$ 乗します。

$$\sigma(t) = \left[\frac{(n-1)\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T^2 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) - T_0^2 \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) \right\} + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-1}{n-1}\right)} \quad (3.24)$$

式 (3.24) と式 (3.7) を元に脱離速度を示すと、

$$q(t) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \times \left[\frac{(n-1)\nu_0 k}{\beta E} \left\{ T^2 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) - T_0^2 \exp\left(\frac{-E}{k T_0}\right) \psi(T_0) \right\} + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.25)$$

を得ます。さらに実験開始温度まで脱離が始まっていないとすると、 $T_0 = 0\text{K}$ から実験したのと同価ですから、

$$q(t) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \left[\frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.26)$$

が導かれます。

1 次反応と同様に、ある温度 T における脱離速度として表します。

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \left[\frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{k T}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (3.27)$$

$q(T)$ は単位時間当たりの吸着物質の減少量 (molecs./sec) であることを、もう一度確認しておきます。

3.4 補足 (反応速度式と脱離速度・アレニウスの式の積分)

ここでは、昇温脱離実験における反応速度式を考察し、次いで昇温脱離実験を考察するときに必ず出会うアレニウスの式の積分を誘導します。

対象となる脱離物質は、反応速度論で記述できる、次のいずれかの状態にあるものです。

1. 試料表面に化学結合していた物質 (原子団) が、熱エネルギーによって解離し、放出されるもの。たとえば試料表面に水素結合している水分子の脱離があります。
2. 試料表面に存在していた物質 (原子団) が、熱エネルギーによって表面を拡散し、別の物質 (原子団) と出会い会合・解離して、放出されるもの。たとえば水素で末端処理された試料表面からの水素分子の脱離があります。

3.4.1 昇温脱離法における反応速度式

試料表面 S に結合している物質 (原子種) A の脱離を前述した 2 つのモデルについて考えると、



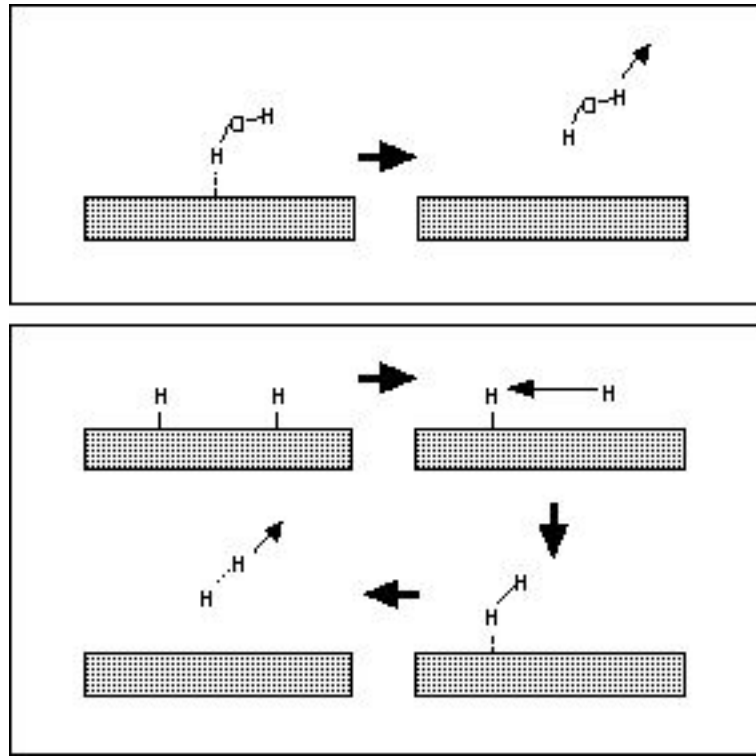


図 3.1: 試料表面からの脱離モデル

となります。A と A_2 の生成速度は、 $[S - A]$ を物質の試料表面濃度とすれば、

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= \nu[S - A] \\ \frac{d[A_2]}{dt} &= \nu[S - A][S - A] = \nu[S - A]^2\end{aligned}\quad (3.29)$$

で与えられます。式中の ν が反応速度定数と呼ばれるものです。これらの式は、反応次数が 1 次、2 次であることを示しています。一般的な表記では、脱離 (反応) 速度 $q(t)$ は表面濃度 $\sigma(t)$ を用いて、式 (3.4) や式 (3.5) のように反応次数を用いて表すことができますが、実際の反応系では、整数の次数を持たないことが多く見られます。反応次数は、あくまでも反応速度の反応物質濃度依存性を表しているに過ぎず、実験的な量であることを再確認しておきます。

反応速度定数 ν は、絶対温度 T との間に、

$$\nu = a \exp(-b/T) \quad (3.30)$$

の関係を持つことが知られていました。その後、van't Hoff と Arrhenius によって、

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.31)$$

と表わされました。 ν_0 は頻度因子、 E は活性化エネルギーと呼ばれています。 k はボルツマン定数 ($8.62 \times 10^{-5} [\text{eV/K}]$) です。Arrhenius は数多くの実験データによって式 (3.31) を検証しました。そのため、この経験式はアレニウスの式と呼ばれています。

アレニウスの式は反応速度定数が温度の関数であることを示しており、反応速度が反応物質の濃度だけでなく反応温度に強く依存することを示しています。また、熱力学的な検討からアレニウスの式は熱平衡状態において成立することにご留意願います。したがって、脱離速度は、式 (3.9) と式 (3.7) を組み合わせ、以下の微分方程式を解くことにより

得られます

$$-\frac{d\sigma(t)}{dt} = \nu_0 \sigma^n(t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (3.32)$$

これを変数分離して積分すると、

$$G(\sigma) = \int_0^\sigma \frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = - \int_0^t \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.33)$$

と表されます。この式は一定温度で成り立つ速度式から導出されていますが、左の二辺には温度が含まれておりません。したがって、或る一定温度において初期濃度 σ_0 が或る一定の σ に変化する時 (時間 t) に得られる $G(\sigma)$ の値は、別の温度であっても、同じ σ に達すると $G(\sigma)$ の値は同じになります。非定温の場合も同様と見なせます。すなわち、或る時間 t_1 から t_2 の間に温度が T_1 から T_2 に変わった場合においても、その温度差 ΔT が極めて小さいときには、その温度を T_1 で代表させることができます。したがって、温度変化が緩やかな非定温反応においても式 (3.33) が成立すると見なすことが可能となり、 σ に変化する時刻 t での $G(\sigma)$ は定温での値に一致することになります

ここで ν_0 が温度にも時間にも依存しないことを仮定すると、式 (3.33) は、

$$G(\sigma) = -\nu_0 \Theta \quad (3.34)$$

と近似できます。ここで、 Θ は次式で定義され、時間の次元を持つことから、換算時間と呼ばれています。

$$\Theta = \int \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dt \quad (3.35)$$

式 (3.34) の左辺は温度に依存しません。すなわち、定温で反応が進行する場合でも温度が変化する非定温の場合でも、頻度因子 ν_0 が温度にも時間にも依存しないとすると初期濃度 σ_0 が或る一定の σ に変化するまでの換算時間は等しくなると言えます。

これを反応率で考えてみましょう。反応率 α は次式で定義します。

$$\alpha = 1 - \frac{\sigma_0}{\sigma} \quad (3.36)$$

ここで σ は、式 (3.34) の逆関数を用いて以下のように記述できます。

$$\sigma = G^{-1}(\Theta) \quad (3.37)$$

したがって

$$\alpha = \Phi(\sigma) = \Phi\{G^{-1}(\Theta)\} = \Psi(\Theta) \quad (3.38)$$

になり反応率が Θ もしくは σ だけで記述できる関数として近似できます。この関係式は、定温で反応が進行する場合であれ、温度が変化する非定温の場合であれ、反応率が等しければ換算時間も等しくなることを意味しています。ここでは反応率を用いて議論しましたが、反応率でなくとも測定可能な物理量の変化率や脱離率で議論しても式 (3.38) が成り立つ限り同様の事が言えます。すなわち、反応率が式 (3.38) で記述できる反応においては、式 (3.33) が非定温においても成り立ち、次式が成立することになります。(反応速度式は定温で成立しますが速度式から得られる微分方程式 (本質的には速度式と等価) は非定温においても成立するようになります。)

$$\int \frac{d\sigma(t)}{\sigma^n(t)} = -\nu_0 \int \exp\left\{-\frac{E}{k(T_0 + \beta t)}\right\} dt \quad (3.39)$$

ここで T は初期温度 T_0 から定速昇温速度 β で昇温するとして与えました。 $\sigma(t)$ は、式 (3.39) 左辺を積分して求めますが、 $n = 1$ と $n \neq 1$ で左辺の積分形が違うため、それぞれについて前述したように解くことができます。一方、式 (3.39) の右辺にある換算時間は、解析的には解けない不完全ガンマ積分となり、以下のように取り扱います。

3.4.2 アレニウスの式の積分 (換算時間)

昇温脱離実験で試料表面からの脱離反応を考察するときや、試料内部からの拡散現象による脱離を解析する場合にも、アレニウスの式の積分に出会うことがあります。表面からの脱離反応については前述したとおりです。一方、拡散現象では、拡散種は以下に示すフィックの第1法則と第2法則に従い振舞います。ここでは簡単化のため空間座標は1次元として x で表しています。

$$J(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \quad (3.40)$$

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.41)$$

$C(x, t)$ は時間 t の位置 x における拡散物質の濃度分布、 $J(x, t)$ は時間 t に位置 x を通過する拡散物質の量、 D は拡散係数です。したがって、脱離速度は、 $q(t) = -J(0, t)$ で得られます。固体内部の拡散は、拡散物質が今ある安定位置から次ぎの安定位置へと移動する現象です。移動の際には、格子間をくぐり抜けるなど或るポテンシャル障壁を越える必要があります。そのため、固体内部での拡散係数はアレニウスの式で記述されることが数多くあります。

$$D(T) = D_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (3.42)$$

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。ここで、脱離反応の場合と同様に換算時間 Θ を定義します。

$$\Theta = \int \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) dt \quad (3.43)$$

この換算時間を用いると、フィックの第2法則は

$$\frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial \Theta} = D_0 \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \quad (3.44)$$

となります。ここでも両辺は直接的には温度の関数ではなくなります。したがって、定温で成り立つフィックの法則が、非定温においても適用できるようになります。このように、拡散による脱離の解析においても、換算時間という解析的には解けないアレニウスの式の積分を取り扱うことになります。

式 (3.44) は次のように誘導できます。式 (3.41) に、式 (3.42) を代入します。

$$\frac{\partial C(x, t)}{\partial t} = D_0 \exp \left\{ -\frac{E}{kT} \right\} \frac{\partial^2 C(x, t)}{\partial x^2} \quad (3.45)$$

換算時間の定義式 (3.43) から、

$$\frac{d\Theta}{dt} = \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \quad (3.46)$$

ですから、これを式 (3.45) に代入し整理します。このとき $d\Theta/dt$ を偏微分で置き換えます。また $C(x, t)$ を、 Θ が t の関数であることから、 $C(x, \Theta)$ と表記して、

$$\begin{aligned} \frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial t} &= D_0 \frac{\partial \Theta}{\partial t} \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial \Theta} &= D_0 \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \\ \frac{\partial C(x, \Theta)}{\partial \Theta} &= D_0 \frac{\partial^2 C(x, \Theta)}{\partial x^2} \end{aligned} \quad (3.47)$$

となります。(後章の式 (5.15) 以降を、換算時間を使って誘導すると $C(x, \Theta)$ で表記できることが明らかになります。)

ここで換算時間という概念の重要な活用法について一言触れておきます。以上議論してきたように、脱離 (反応) でも拡散においても、或る反応率までの反応が進む時間は定温で異なる温度であっても換算時間が必ず等しくなります。したがって、或る工程の反応温度を変えるような場合、反応の活性化エネルギーが既知であれば、たとえ温度が変わっても換算時間が等しくなるように反応時間を制御すれば同等の反応率までの反応を進行させることができます。同様に、非定温の等速昇温の脱離測定で得られた脱離測定から、例えば脱離を完了させるには、或る一定温度でどの程度の時間の熱処理が必要かを換算時間から予測することも可能になります。このことは、反応の活性化エネルギーを評価することの重要性を実用的な見地からも再認識させます

3.4.3 アレニウスの式の積分 (近似解)

定速昇温実験の温度 T は、 $T = T_0 + \beta t$ と時間の関数で表されます。ここで 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。前小節で述べたように、温度一定で成立するアレニウスの式が次の経験的近似式で表されていると、

$$\nu = \nu_0 \exp \left\{ -\frac{E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \quad (3.48)$$

解くべき積分は、

$$\nu = \int \nu_0 \exp \left\{ -\frac{E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} dt \quad (3.49)$$

です。この積分は $Z = E/k(T_0 + \beta t)$ と置換して解きます。この置換だと t は、

$$t = \frac{E}{k\beta t} - \frac{T_0}{\beta} \quad (3.50)$$

となりますから、

$$\frac{dt}{dZ} = -\frac{E}{k\beta Z^2} \quad (3.51)$$

が得られます。

従って、式 (3.49) は次のように変形できます。

$$\begin{aligned} \int \nu_0 \exp \left(\frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right) dt &= \nu_0 \int \exp(-Z) \left(\frac{dZ}{dZ} \right) dt \\ &= \nu_0 \int \exp(-Z) \left(\frac{dt}{dZ} \right) dZ \\ &= \nu_0 \int \exp(-Z) \left(-\frac{E}{k\beta Z^2} \right) dZ \\ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \int \frac{\exp(-Z)}{Z^2} dZ \end{aligned} \quad (3.52)$$

式 (3.52) に、積分公式

$$\int x^b e^{ax} dx = \frac{x^b e^{ax}}{a} - \frac{b}{a} \int x^{b-1} e^{ax} dx \quad (3.53)$$

を適用して誘導を進めます。式 (3.53) の右辺第 2 項の積分部分に、この公式を繰り返し適用します。

$$\begin{aligned} -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \int \frac{\exp(-Z)}{Z^2} dZ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ -\frac{\exp(-Z)}{Z^2} - \frac{-2}{-1} \int \frac{\exp(-Z)}{Z^3} dZ \right\} \\ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ -\frac{\exp(-Z)}{Z^2} - 2 \int \frac{\exp(-Z)}{Z^3} dZ \right\} \\ &= -\frac{\nu_0 E}{k\beta} \left[-\frac{\exp(-Z)}{Z^2} - 2 \left\{ -\frac{\exp(-Z)}{Z^3} - 3 \int \frac{\exp(-Z)}{Z^4} dZ \right\} \right] \\ &= \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \dots \\
&= \dots \\
&= \frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ \frac{\exp(-Z)}{Z^2} - 2! \frac{\exp(-Z)}{Z^3} + 3! \frac{\exp(-Z)}{Z^4} - \dots \right\} \\
&= \frac{\nu_0 E}{k\beta} \frac{\exp(-Z)}{Z^2} \left\{ 1 - \frac{2!}{Z} + \frac{3!}{Z^2} - \dots \right\}
\end{aligned} \tag{3.54}$$

Z の置換を元に戻してまとめ、さらに $T_0 + \beta t \rightarrow T$ と温度で表すと、

$$\begin{aligned}
&\int \nu_0 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} dt \\
&= \frac{\nu_0 E}{k\beta} \left\{ \frac{k(T_0 + \beta t)}{E} \right\}^2 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \left[1 + 2! \left\{ \frac{k(T_0 + \beta t)}{-E} \right\} + 3! \left\{ \frac{k(T_0 + \beta t)}{-E} \right\}^2 + \dots \right] \\
&= \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \sum_{j=1}^{\infty} j! \left\{ -\frac{k(T_0 + \beta t)}{E} \right\}^{j-1} \\
&= \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E} \right)^{j-1}
\end{aligned} \tag{3.55}$$

が導かれます。

これを

$$\int \nu_0 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) dt = \frac{\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \tag{3.56}$$

と表記することにします。 $\psi(T)$ は、Doyle が示した p 関数の級数部分に相当します [4, 5]。 $T = T_0 + \beta t$ の定速昇温においては、このように時間積分を温度の関数として表せます。

また場合によって、

$$\nu = \nu_0 \exp \left(-\frac{E}{kT} \right) \tag{3.57}$$

を温度で積分することがあります。もちろん $T = T_0 + \beta t$ の条件のもとです。 $T = T_0 + \beta t$ を変形すると $t = (T - T_0)/\beta$ となりますから、その温度による微分は、

$$\frac{dt}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{T - T_0}{\beta} \right) = \frac{1}{\beta} \tag{3.58}$$

です。これを利用して、式 (3.49) を $T = T_0 + \beta t$ と置換して積分します。

$$\begin{aligned}
\nu_0 \int \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} dt &= \nu_0 \int \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \left(\frac{dT}{dT} \right) dt \\
&= \nu_0 \int \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \left(\frac{dt}{dT} \right) dT \\
&= \nu_0 \int \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \left(\frac{1}{\beta} \right) dT \\
&= \frac{\nu_0}{\beta} \int \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) dT
\end{aligned} \tag{3.59}$$

となります。したがって温度で積分した場合は、昇温速度 β で割ってやる必要があります。

級数 $\psi(T)$ の近似計算

アレニウスの式の積分に含まれる関数 $\psi(T)$ は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E} \right)^{j-1} \tag{3.60}$$

のように級数ですから、実用上どこかで計算を打ち切らなければなりません。

図 3.2 に、 $\sum_{j=1}^1$ 、 $\sum_{j=1}^2$ 、 $\sum_{j=1}^3$ 、 $\sum_{j=1}^4$ 、 $\sum_{j=1}^5$ の場合の近似計算による積分値と、アレニウスの式の数値積分結果の比較を示しました。図 3.3 には、近似計算の積分値から数値積分値を引いたグラフを示しました。

これらの図からは $T=900\text{K}$ 以下で積分値に大きな差はありませんので、どの近似でも問題ないと言えます。一方、高温側では、 $T=1000\text{K}$ 以上で $j \geq 3$ 、 $T=1300\text{K}$ 以上で $j \geq 5$ 、それ以上の温度ではさらに j を増やす必要があります。

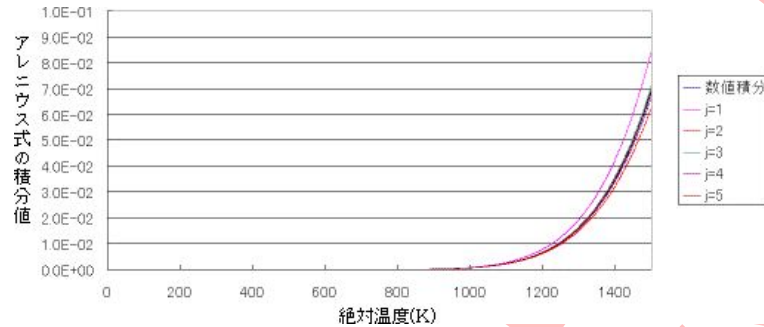


図 3.2: アレニウスの式の数値積分値と近似計算による積分値の比較

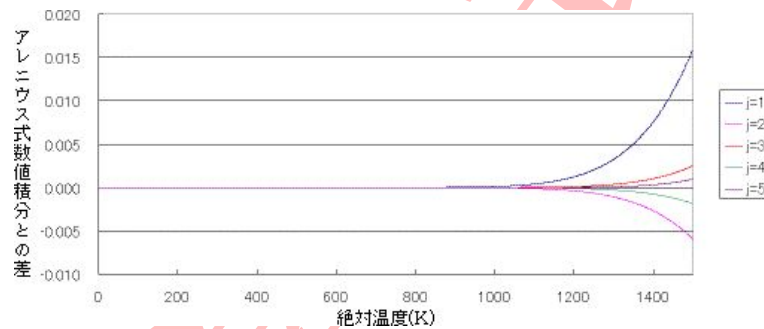


図 3.3: アレニウスの式の数値積分値と近似計算による積分値の差

以上のように、近似によって積分値を求めることはできますが、数値積分できる環境をお持ちなら、直接アレニウスの式を数値積分して下さい。現在の高速な CPU を用いれば、表計算ソフトでも瞬時に計算ができます。

第 4 章

脱離反応の活性化エネルギーの算出法

昇温脱離分析において、脱離反応の活性化エネルギーを求める命題が与えられることがあります。活性化エネルギーから吸着の強さを計り、材料開発に役立てる意図があるからです。

脱離反応の反応次数が不明なとき、あるいは見かけの反応次数が実数のときなど、反応次数を無視して解析の出来る Ozawa の方法 [1] が便利です。この方法は、Doyle が TG データの解析で提案した p 関数表の近似式をベースに導出されています [3]。元論文については、参考文献に記載しておきました。

4.1 Ozawa の方法の紹介

4.1.1 データ解析手順

シミュレーションによって作り出した定速昇温の 1 次の脱離曲線を例にとり、説明を進めます。シミュレーションは、活性化エネルギー $E = 2.0[\text{eV}]$ 、脱離成分の初期分子数 $\sigma_0 = 1 \times 10^{15}[\text{molecules}]$ 、頻度因子 $\nu_0 = 1 \times 10^{13}[\text{sec}^{-1}]$ で行いました。脱離速度 $q(t)$ は、次の経験的な近似式で与えます [参照：3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。

$$q(t) = \nu_0 \sigma(t) \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.1)$$

ここで、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。昇温速度 β を 3 つ変化させ、それぞれ $\beta_1 = 1/6$ 、 $\beta_2 = 0.5$ 、 $\beta_3 = 1.0[\text{K/sec}]$ としました。その結果を図 4.1 に示します。脱離速度を温度の関数としてプロットしました。

まず、図 4.1 の脱離曲線を積分して積分曲線を求めます。積分曲線の最大値を 1.0 に規格化して、プロットすると、縦軸が反応率 α のグラフ (図 4.2) を得ます。任意の反応率 α_A において、 β_1 、 β_2 、 β_3 を切る温度を、 T_{1A} 、 T_{2A} 、 T_{3A} として求めます。縦軸を $\log(\beta)$ 、横軸を $1/T$ でプロットすると直線が得られます。この直線は $-0.4567(E/k)$ の傾きを持っており、その傾きから活性化エネルギー E を求めることができます。3.4 節 (10 ページ) で議論したように、一定の反応率になる換算時間は昇温速度によらず等しくなることから、各昇温速度での換算時間に共通の E を求めることができます。3 つの反応率 $\alpha_A = 0.25$ 、 $\alpha_B = 0.50$ 、 $\alpha_C = 0.75$ についてプロットしたのが、図 4.3 のグラフです。どの反応率についても同じように解けますから、たくさんの反応率について解いた方が精度が上がります。

このプロットから求めた、傾きと活性化エネルギーを表 4.1 にまとめました。シミュレーションデータは、 $E = 2.0\text{eV}$ であったことから、非常に精度の良い活性化エネルギーの求め方であることがわかります。

また積分曲線を求めるのが困難なとき、ピークトップ温度を使うことができます。ピーク温度を与える反応率は、昇温速度や初期濃度に依存せず一定です。例えば 1 次反応では $\alpha_P = 0.61$ 、2 次反応では $\alpha_P = 0.47$ です。図 4.1 に対して、ピークトップによる解析した結果を図 4.4 に示しました。

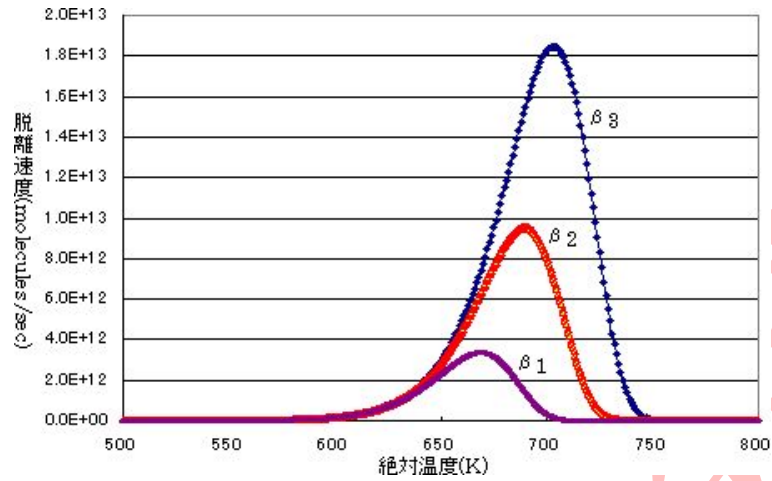


図 4.1: 表面からの 1 次脱離反応のシミュレーション脱離曲線 : $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

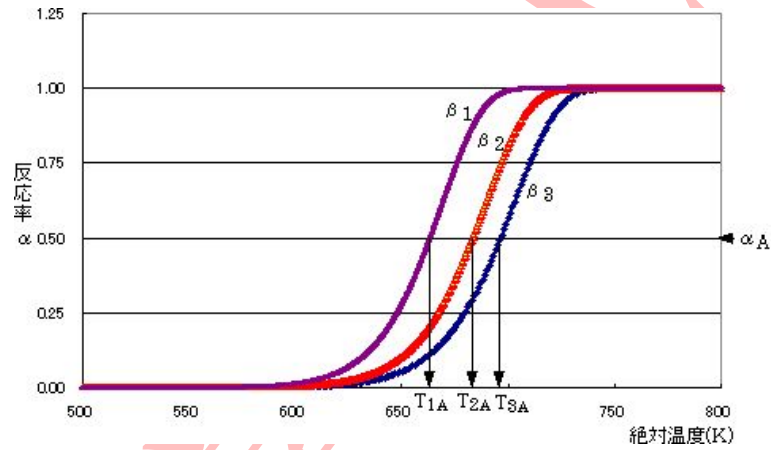


図 4.2: 脱離反応率のグラフ : $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

4.1.2 式の誘導

表面からの脱離反応の式がスタートになります。反応物質の初期量を σ_0 、ある時間経過したときの反応物質の残量を $\sigma(t)$ としたとき、反応率を、

$$\alpha(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0} \quad (4.2)$$

と定義します。反応率 $\alpha(t)$ は、脱離反応開始前が 0.0、脱離反応終了後が 1.0 となる反応の進行度を示す値です。

式 (4.1) を反応率 $\alpha(t)$ を用いて書き直すと、

$$q(t) = \sigma_0 \frac{d\alpha(t)}{dt} = \nu_0 \sigma_0^n \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left\{ \frac{-E}{kT(t)} \right\} \quad (4.3)$$

となります。

定速昇温のときは $T = T_0 + \beta t$ なので、 $dT/dt = \beta$ となりますから、式 (4.3) は次のように書き直せます。

$$\beta \frac{d\alpha(t)}{dT} = \nu_0 \sigma_0^{n-1} \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \quad (4.4)$$

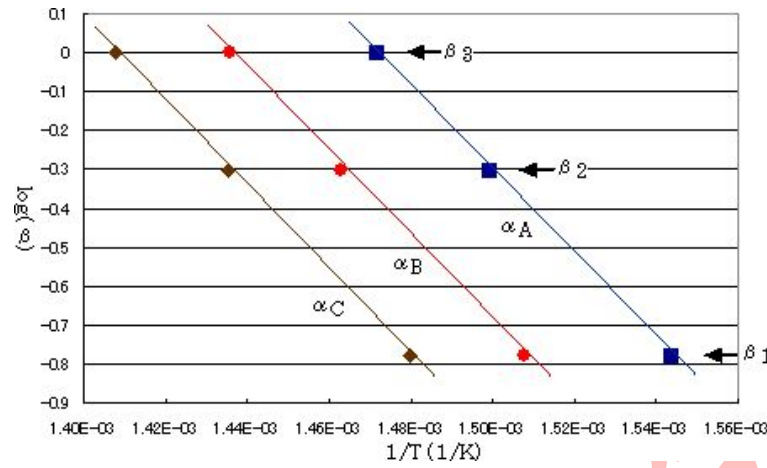
図 4.3: Ozawa プロット : $\alpha_A = 0.25, \alpha_B = 0.50, \alpha_C = 0.75$

表 4.1: Ozawa プロットから求めた活性化エネルギー

反応率	傾き	活性化エネルギー [eV]
0.25	-1.082×10^4	2.042
0.50	-1.086×10^4	2.050
0.75	-1.084×10^4	2.047

この式を、変数分離して積分し、それを $g(\alpha)$ と定義します。

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \int_{T_0}^T \frac{\nu_0 \sigma_0^{n-1}}{\beta} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) dT \quad (4.5)$$

$\nu_0 \sigma_0^{n-1} = K$ と置き、積分して、次式を得ます。

$$g(\alpha) = \frac{KE}{k\beta} p(E/kT) \quad (4.6)$$

Doyle は、 $E/kT > 20$ のとき、 $p(E/kT)$ を次式で近似できるとしています。

$$\log\{p(E/kT)\} \simeq -2.315 - 0.4567 \frac{E}{kT} \quad (4.7)$$

式 (4.5) は、任意に選択した反応率において、 $g(\alpha)$ が同じ値をとることも示しています。すなわち、式 (4.6) に、 β_1 、 β_2 、 β_3 と、反応率 α_A のときの温度 T_{1A} 、 T_{2A} 、 T_{3A} を代入しても等式が成り立ちます。すなわち、

$$\frac{KE}{k\beta_1} p(E/kT_{1A}) = \frac{KE}{k\beta_2} p(E/kT_{2A}) = \frac{KE}{k\beta_3} p(E/kT_{3A}) \quad (4.8)$$

です。共通項を整理して、常用対数をとると、

$$-\log(\beta_1) + \log\{p(E/kT_{1A})\} = -\log(\beta_2) + \log\{p(E/kT_{2A})\} = -\log(\beta_3) + \log\{p(E/kT_{3A})\} \quad (4.9)$$

となります。さらに式 (4.7) を代入し、定数項を整理すると次式となります。

$$\log(\beta_1) + 0.4567 \frac{E}{kT_{1A}} \simeq \log(\beta_2) + 0.4567 \frac{E}{kT_{2A}} \simeq \log(\beta_3) + 0.4567 \frac{E}{kT_{3A}} \quad (4.10)$$

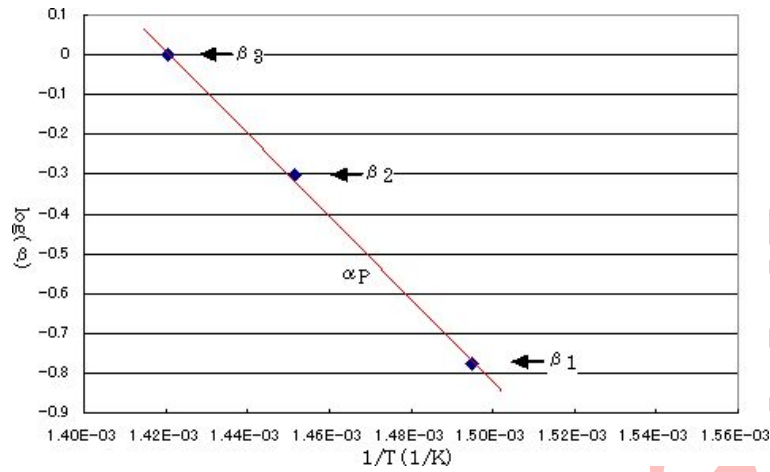


図 4.4: Ozawa プロット : ピークトップ温度を用いた場合

この式は、横軸に $1/T$ を取って、縦軸に $\log(\beta)$ をプロットしたときに、ほぼ直線上に乗ることを示しています。このプロットしたグラフの傾き M から活性化エネルギーを求めることができます。

$$E = -\frac{kM}{0.4567} \quad (4.11)$$

k はボルツマン定数ですが、求めたい活性化エネルギーの単位に変換して用います。活性化エネルギーを eV で求めたいときには、 $k = 8.62 \times 10^{-5} [\text{eV/K}]$ を使います。

4.2 赤平の方法の紹介

Ozawa の方法と同様に、定速昇温で 3 つ以上の昇温速度実験をし、解析できる方法を紹介します。

ある反応率 α_A での、昇温速度 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ の反応率曲線の温度を、 T_{1A}, T_{2A}, T_{3A} とします。横軸に $1/T(1/T_{1A}, 1/T_{2A}, 1/T_{3A})$ を、縦軸に $\ln(\beta/T^2)(\ln(\beta_1/T_{1A}^2), \ln(\beta_2/T_{2A}^2), \ln(\beta_3/T_{3A}^2))$ をとり、グラフを作成します。このグラフの傾きが、 $-E/k$ となり、活性化エネルギー E を求めることができます。

$$\ln \frac{\beta_1}{T_{1A}^2} + \frac{E}{kT_{1A}} \simeq \ln \frac{\beta_2}{T_{2A}^2} + \frac{E}{kT_{2A}} \simeq \ln \frac{\beta_3}{T_{3A}^2} + \frac{E}{kT_{3A}} \quad (4.12)$$

4.2.1 データ解析手順

シミュレーションによって作り出した定速昇温の 1 次の脱離曲線を例にとり、説明を進めます。シミュレーションは、活性化エネルギー $E = 2.0 [\text{eV}]$ 、脱離成分の初期分子数 $\sigma_0 = 1 \times 10^{15} [\text{molecs.}]$ 、頻度因子 $\nu_0 = 1 \times 10^{13} [\text{sec}^{-1}]$ で行いました。脱離速度 $q(t)$ は、次の経験的な近似式で与えます [参照 : 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。

$$q(t) = \nu_0 \sigma(t) \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.13)$$

ここで、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。昇温速度 β を 3 つ変化させ、それぞれ $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0 [\text{K/sec}]$ としました。その結果を図 4.5 に示します。脱離速度を温度の関数としてプロットしました。

Ozawa の方法と同様に、図 4.5 の脱離曲線を積分して積分曲線を求めます。各積分曲線の最大値を 1.0 に規格化して、プロットし直し、縦軸が反応率 α のグラフ (図 4.6) を得ます。図 4.6 は $\alpha = 0.5$ の例です。任意の反応率 α_A にお

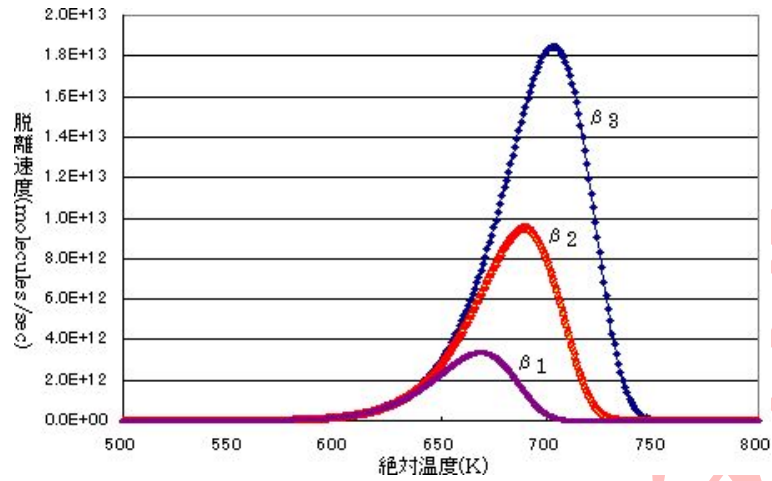


図 4.5: 表面からの 1 次脱離反応のシミュレーション脱離曲線 : $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

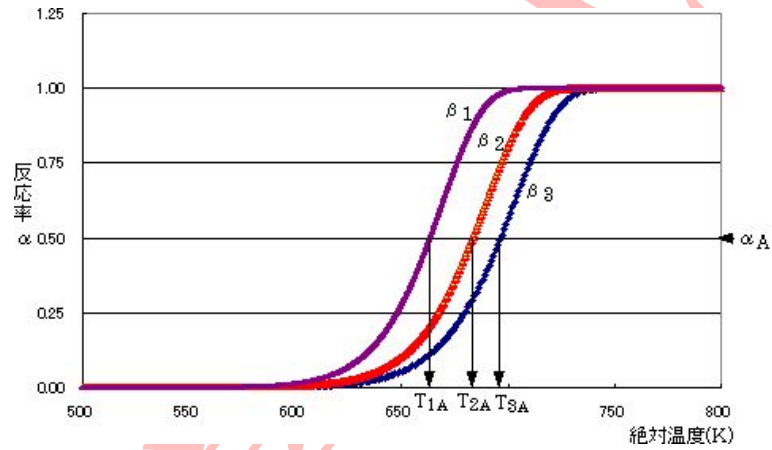


図 4.6: 脱離の反応率曲線 : $\beta_1 = 1/6, \beta_2 = 0.5, \beta_3 = 1.0$ [K/sec]

いて、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ の反応率曲線を切る温度を、 T_{1A}, T_{2A}, T_{3A} として求めます。

ここで求めた T_{1A}, T_{2A}, T_{3A} と、 $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ から、縦軸を $\ln(\beta/T^2)$ 、横軸を $1/T$ としてグラフをプロットします。式 (4.12) の関係が成り立つので、これらのプロットは直線を結びます。その傾きは $-E/k$ となりますから、傾きから活性化エネルギー E を求めることができます。

Ozawa の方法と同じく、如何なる反応率を選んでも直線を得ることができるため、複数の反応率に対して解析を行い精度を上げることができます。反応率 $\alpha_A = 0.25, \alpha_B = 0.50, \alpha_C = 0.75$ にたいしてプロットした結果を図 4.7 に示します。

この方法によって解析した結果、活性化エネルギー $E = 2.03$ [eV] が求まりました。Ozawa の方法と同程度の値が得られています。もちろん 1 次以外の反応次数のデータに対しても有効です。

4.2.2 式の誘導

試料表面からの n 次脱離反応では、

$$q(t) = \nu_0 \sigma(t)^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.14)$$

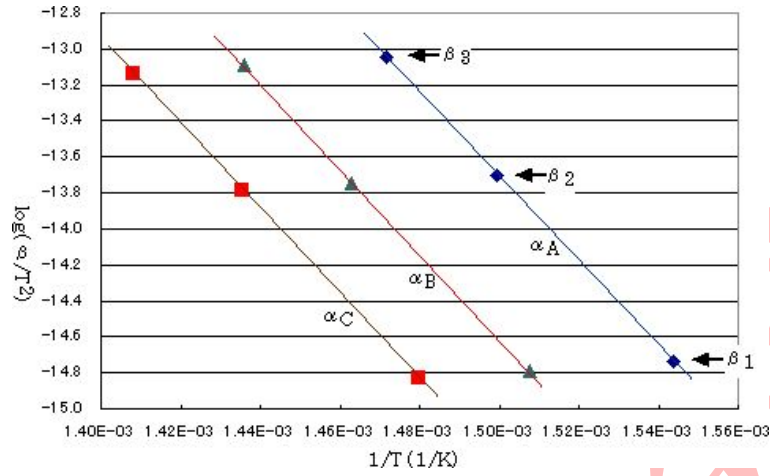


図 4.7: $\ln(\beta/T^2) \sim (1/T)$ プロット: $\alpha_A = 0.25, \alpha_B = 0.50, \alpha_C = 0.75$

が成立します [参照: 3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。ここで、 $q(t)$ は脱離速度、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 n は反応次数、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。

反応物質の初期量を σ_0 、ある時間経過したときの反応物質の残量を $\sigma(t)$ としたとき、反応率を、

$$\alpha(t) = \frac{\sigma_0 - \sigma(t)}{\sigma_0} \quad (4.15)$$

と定義します。反応率 $\alpha(t)$ は、脱離反応開始前が 0.0、脱離反応終了後が 1.0 となる反応の進行度を示す値です。

式 (4.15) を用いて式 (4.14) を書き直すと、

$$q(t) = \nu_0 [\sigma_0 \{1 - \alpha(t)\}]^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} = \nu_0 \sigma_0^n \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.16)$$

となります。一方、式 (4.14) の左辺 $q(t)$ は、 Δt 時間での $\sigma(t)$ の減少量ですから、

$$\begin{aligned} q(t) &= \frac{\sigma(t) - \sigma(t + \Delta t)}{\Delta t} = \frac{\sigma_0 \{1 - \alpha(t)\} - \sigma_0 \{1 - \alpha(t + \Delta t)\}}{\Delta t} \\ &= \sigma_0 \frac{\alpha(t + \Delta t) - \alpha(t)}{\Delta t} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \sigma_0 \frac{d\alpha(t)}{dt} \end{aligned} \quad (4.17)$$

となります。式 (4.16) と式 (4.17) から、

$$\begin{aligned} \sigma_0 \frac{d\alpha(t)}{dt} &= \nu_0 \sigma_0^n \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \\ \frac{d\alpha(t)}{dt} &= \nu_0 \sigma_0^{n-1} \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

とまとめることができます。

$\nu_0 \sigma_0^{n-1}$ は定数ですから、これを K と置いて式 (4.18) を簡単にします。

$$\frac{d\alpha(t)}{dt} = K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.19)$$

昇温脱離実験を定速昇温で行う場合、温度は $T = T_0 + \beta t$ と表わせます。 $dT/dt = \beta$ となりますから、左辺に dT/dT を掛けて、

$$\frac{dT}{dT} \frac{d\alpha(t)}{dt} = K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp \left(-\frac{E}{kT} \right)$$

$$\begin{aligned}\frac{dT}{dt} \frac{d\alpha(t)}{dT} &= K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \\ \beta \frac{d\alpha(t)}{dT} &= K \{1 - \alpha(t)\}^n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\end{aligned}\quad (4.20)$$

さらに変数分離をして、

$$\frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \frac{K}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (4.21)$$

が導かれます。

この式を積分して解を求めることになります。昇温脱離実験がある反応率のところまで進んだとすると、左辺の積分範囲は $\alpha(t) = 0 \sim \alpha_t$ 、右辺の積分範囲は $T = T_0 \sim T_t$ です。

$$\int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \frac{K}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (4.22)$$

同じ試料を測定した場合、反応次数は変わりありませんから、 α_t を固定すれば、左辺は昇温速度に関係なく一定値になることを示しています。これを $g(\alpha)$ と定義します。すなわち、

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \frac{K}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \quad (4.23)$$

です。右辺を積分すると [参照 : 3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ)],

$$\begin{aligned}g(\alpha) &= \frac{K}{\beta} \int_{T_0}^{T_t} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \\ &= \left[\frac{KkT^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \psi(T) \right]_{T_0}^{T_t} \\ &= \frac{KkT_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_t}\right) \psi(T_t) - \frac{KkT_0^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_0}\right) \psi(T_0)\end{aligned}\quad (4.24)$$

が得られます。ここで $\psi(T)$ は、

$$\psi(T) = \sum_{j=1}^{\infty} j! \left(-\frac{kT}{E}\right)^{j-1} \quad (4.25)$$

です。

昇温脱離実験を開始する温度まで、脱離反応が起こっていないとすると、実験開始温度を 0K と置き換えても構いません ($T_0 \rightarrow 0$)。最終的に、

$$g(\alpha) = \frac{KkT_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{kT_t}\right) \psi(T_t) \quad (4.26)$$

が導かれます。関数 $g(\alpha)$ は、反応率さえ同じであれば昇温速度に関係なく一定値ですから、複数の昇温速度に対して等式が成立します。昇温速度を β_1 、 β_2 、 β_3 ととったときの、反応率 α_A に達する温度を T_{1A} 、 T_{2A} 、 T_{3A} とすると、

$$\begin{aligned}\frac{KkT_{1A}^2}{\beta_1 E} \exp\left(-\frac{E}{kT_{1A}}\right) \psi(T_{1A}) &= \frac{KkT_{2A}^2}{\beta_2 E} \exp\left(-\frac{E}{kT_{2A}}\right) \psi(T_{2A}) \\ &= \frac{KkT_{3A}^2}{\beta_3 E} \exp\left(-\frac{E}{kT_{3A}}\right) \psi(T_{3A})\end{aligned}\quad (4.27)$$

が成り立ちます。

ここで $\psi(T_t)$ について検討してみます。昇温速度を $\beta_1 < \beta_2 < \beta_3$ とすると $T_{1A} < T_{2A} < T_{3A}$ となります。この温度を、

$$\begin{aligned}T_{1A} &= T_{1A} \\ T_{2A} &= T_{1A} + \Delta T_{12} \\ T_{3A} &= T_{1A} + \Delta T_{13}\end{aligned}\quad (4.28)$$

と書き換えます。また $\psi(T_i)$ の級数表現は、3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) に記載したように、

$$\psi(T) = 1 - 2! \left(\frac{kT}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT}{E} \right)^2 - \dots \quad (4.29)$$

ですから、式 (4.28) を代入すると以下ようになります。

$$\begin{aligned} \psi(T_{1A}) &= 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \\ \psi(T_{2A}) &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{12}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A} + \Delta T_{12})^2 - \dots \\ &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{12}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A}^2 + T_{1A} \Delta T_{12} + \Delta T_{12}^2) - \dots \\ \psi(T_{3A}) &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{13}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A} + \Delta T_{13})^2 - \dots \\ &= 1 - 2! \frac{k}{E} (T_{1A} + \Delta T_{13}) + 3! \frac{k^2}{E^2} (T_{1A}^2 + T_{1A} \Delta T_{13} + \Delta T_{13}^2) - \dots \end{aligned} \quad (4.30)$$

3.4.3 アレニウスの式の積分 (14 ページ) で説明しましたが、900K 以下の温度では第 1 項だけで十分な近似が得られています。すなわち $\psi(T_{1A}) = \psi(T_{2A}) = \psi(T_{3A}) = 1$ です。一方、900K を越えるような温度では $T_{1A} \gg \Delta T_{13} > \Delta T_{12}$ であり、また $k/E \leq 10^{-4}$ なので、 ΔT_{12} 、 ΔT_{13} を含む項を無視することができます。そして次の近似を得ます。

$$\begin{aligned} \psi(T_{1A}) &= 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \\ \psi(T_{2A}) &\simeq 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \\ \psi(T_{3A}) &\simeq 1 - 2! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right) + 3! \left(\frac{kT_{1A}}{E} \right)^2 - \dots \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\psi(T_{1A}) \simeq \psi(T_{2A}) \simeq \psi(T_{3A}) \quad (4.32)$$

したがって式 (4.27) は、

$$\begin{aligned} \frac{K k T_{1A}^2}{\beta_1 E} \exp \left(\frac{-E}{k T_{1A}} \right) \psi(T_{1A}) &\simeq \frac{K k T_{2A}^2}{\beta_2 E} \exp \left(\frac{-E}{k T_{2A}} \right) \psi(T_{1A}) \\ &\simeq \frac{K k T_{3A}^2}{\beta_3 E} \exp \left(\frac{-E}{k T_{3A}} \right) \psi(T_{1A}) \end{aligned} \quad (4.33)$$

とできます。さらに共通項を整理し、

$$\frac{T_{1A}^2}{\beta_1} \exp \left(\frac{-E}{k T_{1A}} \right) \simeq \frac{T_{2A}^2}{\beta_2} \exp \left(\frac{-E}{k T_{2A}} \right) \simeq \frac{T_{3A}^2}{\beta_3} \exp \left(\frac{-E}{k T_{3A}} \right) \quad (4.34)$$

逆数の対数をとると、

$$\ln \frac{\beta_1}{T_{1A}^2} + \frac{E}{k T_{1A}} \simeq \ln \frac{\beta_2}{T_{2A}^2} + \frac{E}{k T_{2A}} \simeq \ln \frac{\beta_3}{T_{3A}^2} + \frac{E}{k T_{3A}} \quad (4.35)$$

となり、式 (4.12) が導かれます。

4.3 1回の昇温脱離実験で求める方法 (ESCO 法)

ここまでは、異なった昇温速度による 3 回以上の実験から活性化エネルギーを求める方法を説明しました。しかし以下のような理由から、1 回の昇温脱離実験から活性化エネルギーを求める要望が出てきました。

1. 昨今の材料開発のスピードに対応するため3回も測定している時間の余裕がない。
2. 貴重な試料で、3回分の試料を準備する金銭的余裕がない。
3. 極微量の脱離成分をターゲットにすることが多く、まったく同じ試料を調整することが難しい。

これに応える方法として、Freeman と Carrol の方法 [7]、Anderson と Freeman の方法 [8]、Coats と Redfern の方法 [9, 10] が提案されています。ここではコンピュータで処理し易く、反応次数と活性化エネルギーを判断しやすい、別の方法を説明します。

反応率曲線において、3つの反応率を達成する温度を求めます。反応率を α_A 、 α_B 、 α_C とし、温度を T_A 、 T_B 、 T_C とします。このとき次式が成り立ちます。

$$\begin{aligned} E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_B} \\ E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} \right\}}{1/T_B - 1/T_C} \\ E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_C} \end{aligned} \quad (4.36)$$

ここで $g(\alpha)$ は次式で与えられます。

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} \quad (4.37)$$

です。様々な反応次数 n に対して、式 (4.36) の3つの式から活性化エネルギー E を求めます。正しい反応次数を与えたときのみ、同じ値の活性化エネルギーが算出されます。グラフの横軸に反応次数 n を、縦軸に計算した活性化エネルギー E をプロットし、線で結びます。正しい反応次数のところで、各線が交差します。この交差した点の横軸の読みが反応次数で、縦軸の読みが活性化エネルギーです。

4.3.1 データ解析手順

シミュレーションによって作り出した定速昇温の1次の脱離曲線を例にとり、説明を進めます。シミュレーションは、活性化エネルギー $E = 2.0[\text{eV}]$ 、脱離成分の初期分子数 $\sigma_0 = 1 \times 10^{15}[\text{molecules}]$ 、頻度因子 $\nu_0 = 1 \times 10^{13}[\text{sec}^{-1}]$ 、昇温速度 $\beta = 0.5[\text{K/sec}]$ で行いました。脱離速度 $q(t)$ は、次の経験的な近似式で与えます [参照：3.4.1 昇温脱離法における反応速度式 (10 ページ)]。

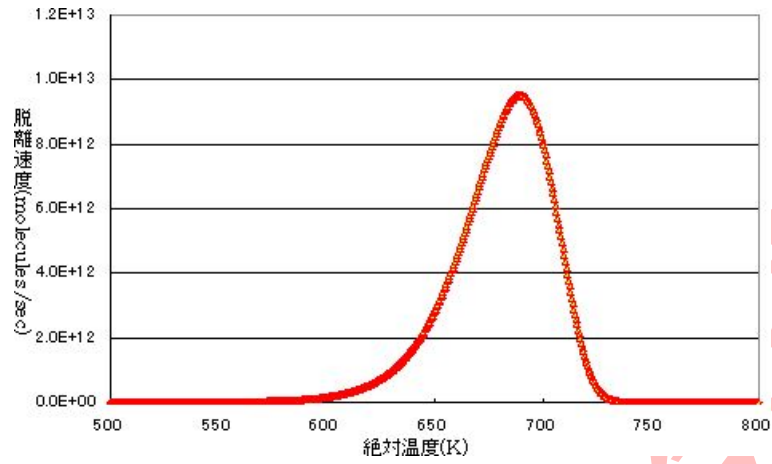
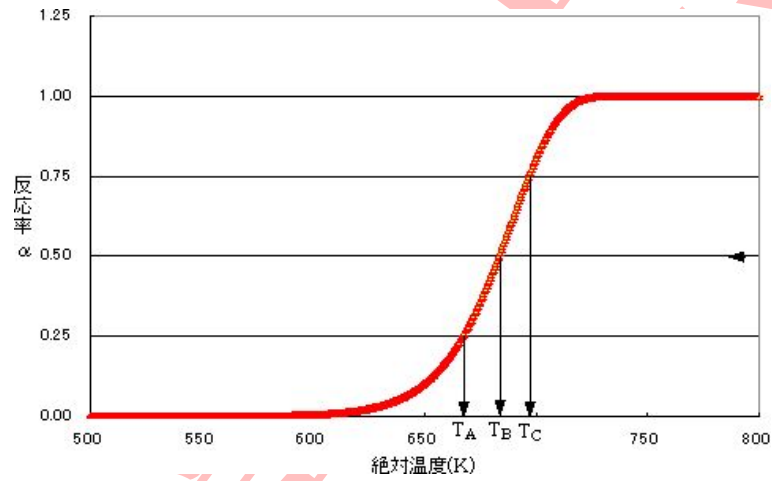
$$q(t) = \nu_0 \sigma(t) \exp \left\{ -\frac{E}{kT(t)} \right\} \quad (4.38)$$

ここで、 ν_0 は頻度因子、 $\sigma(t)$ は時間 t における脱離成分の個数 (または濃度)、 E は活性化エネルギー、 k はボルツマン定数、 $T(t)$ は時間 t における温度です。図 4.8 の脱離曲線を積分して積分曲線を求めます。

各積分曲線の最大値を 1.0 に規格化して、プロットし直し、縦軸が反応率 α のグラフ (図 4.9) を得ます。3つの反応率を達成する温度 (T_A 、 T_B 、 T_C) を図 4.9 から読み取ります。 $\alpha_A = 0.25$ 、 $\alpha_A = 0.50$ 、 $\alpha_A = 0.75$ を選んだ場合、 $T_A = 667.0$ 、 $T_B = 683.3$ 、 $T_C = 696.6$ です

可能性のある範囲の反応次数 n について、式 (4.36) の計算をします。縦軸に計算された活性化エネルギー E 、横軸に反応次数 n をとって作成したグラフを、図 4.10 に示します。ここでは反応次数 $n = 0.1 \sim 2.5$ の範囲を、0.1 刻みで計算した結果です。この交点から、活性化エネルギー $E = 2.0$ 、反応次数 $n = 1.0$ を読み取ることができます。

この結果を式 (4.50) に代入することにより、頻度因子が求められます。このシミュレーションデータでは $\nu_0 = 1 \times 10^{13}[\text{sec}^{-1}]$ と計算されました。

図 4.8: 表面からの 1 次脱離反応のシミュレーション脱離曲線、 $\beta = 0.5[\text{K/sec}]$ 図 4.9: 脱離の反応率曲線、 $\beta = 0.5[\text{K/sec}]$

4.3.2 式の誘導

4.2 赤平の方法の紹介 (20 ページ) において、次式が成立することを示しました。

$$g(\alpha_t) = \frac{K k T_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_t}\right) \psi(T_t) \quad (4.39)$$

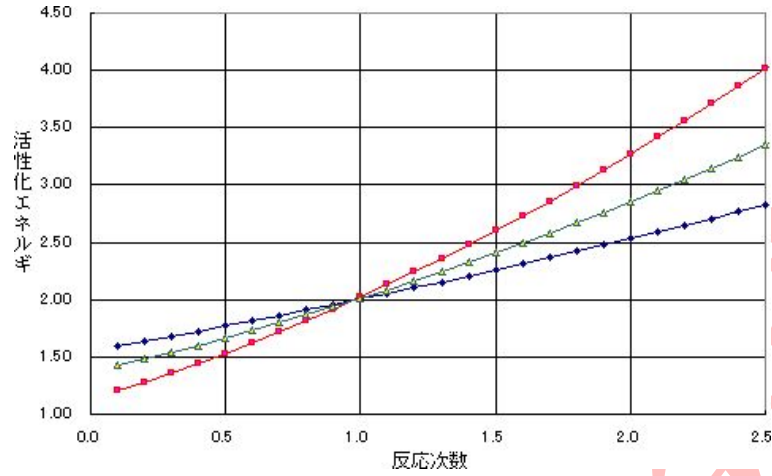
両辺を $g(\alpha_t)$ で割ると、

$$1 = \frac{1}{g(\alpha_t)} \frac{K k T_t^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_t}\right) \psi(T_t) \quad (4.40)$$

ですから、どのような反応率に対しても右辺は 1.0 を与えます。

3 つの反応率 α_A 、 α_B 、 α_C と、その反応率を達成する温度を各々 T_A 、 T_B 、 T_C とすると、以下の等式を得ます。

$$\begin{aligned} \frac{1}{g(\alpha_A)} \frac{K k T_A^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_A}\right) \psi(T_A) &= \frac{1}{g(\alpha_B)} \frac{K k T_B^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_B}\right) \psi(T_B) \\ &= \frac{1}{g(\alpha_C)} \frac{K k T_C^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{k T_C}\right) \psi(T_C) \end{aligned} \quad (4.41)$$

図 4.10: $E \sim n$ プロット

これも 4.2 赤平の方法の紹介 (20 ページ) で示したことですが、我々が取扱う範囲の昇温脱離実験では、

$$\psi(T_A) \simeq \psi(T_B) \simeq \psi(T_C) \quad (4.42)$$

でした。このことを考慮して、式 (4.41) の共通項を整理すると、

$$\frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} \exp\left(-\frac{E}{kT_A}\right) \simeq \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} \exp\left(-\frac{E}{kT_B}\right) \simeq \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} \exp\left(-\frac{E}{kT_C}\right) \quad (4.43)$$

となります。この式の対数をとると次の式が導かれます。

$$\ln \frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} + \left(-\frac{E}{kT_A}\right) \simeq \ln \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} + \left(-\frac{E}{kT_B}\right) \simeq \ln \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} + \left(-\frac{E}{kT_C}\right) \quad (4.44)$$

これから 3 つの式を立てることができます。

$$\begin{aligned} \ln \frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} + \left(-\frac{E}{kT_A}\right) &\simeq \ln \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} + \left(-\frac{E}{kT_B}\right) \\ \ln \frac{T_B^2}{g(\alpha_B)} + \left(-\frac{E}{kT_B}\right) &\simeq \ln \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} + \left(-\frac{E}{kT_C}\right) \\ \ln \frac{T_A^2}{g(\alpha_A)} + \left(-\frac{E}{kT_A}\right) &\simeq \ln \frac{T_C^2}{g(\alpha_C)} + \left(-\frac{E}{kT_C}\right) \end{aligned} \quad (4.45)$$

これを E について解くと、

$$\begin{aligned} E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_B} \\ E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_B)}{T_B^2} \right\}}{1/T_B - 1/T_C} \\ E &\simeq \frac{k \left\{ \ln \frac{g(\alpha_C)}{T_C^2} - \ln \frac{g(\alpha_A)}{T_A^2} \right\}}{1/T_A - 1/T_C} \end{aligned} \quad (4.46)$$

となり、式 (4.36) を導くことができます。

この関係式から活性化エネルギーを計算するためには、 $g(\alpha_i)$ を求めなければなりません。 $g(\alpha_i)$ は、

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} \quad (4.47)$$

でしたから、この積分を計算することになります。この関数は、 $n = 1$ と $n \neq 1$ の場合で解が変わります。 $Z = 1 - \alpha(t)$ と置くと、 $d\alpha(t)/dZ = -1$ なので、 $n = 1$ のとき、

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}} = \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{d\alpha(t)}{Z} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z} \frac{d\alpha(t)}{dZ} = - \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z} \\ &= [-\ln Z]_1^{Z_t} = [-\ln\{1 - \alpha(t)\}]_0^{\alpha_t} = -\ln(1 - \alpha_t) \end{aligned} \quad (4.48)$$

となり、 $n \neq 1$ のときは、

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} = \int_0^{\alpha_t} \frac{d\alpha(t)}{\{1 - \alpha(t)\}^n} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{d\alpha(t)}{Z^n} \frac{dZ}{dZ} = \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z^n} \frac{d\alpha(t)}{dZ} = - \int_1^{Z_t} \frac{dZ}{Z^n} \\ &= \left[\frac{Z^{1-n}}{n-1} \right]_1^{Z_t} = \left[\frac{\{1 - \alpha(t)\}^{1-n}}{n-1} \right]_0^{\alpha_t} = \frac{\{1 - \alpha_t\}^{1-n}}{n-1} - \frac{1}{n-1} = \frac{\{1 - \alpha_t\}^{1-n} - 1}{n-1} \end{aligned} \quad (4.49)$$

となります。これで式 (4.46) を解く準備ができました。

$g(\alpha_t)$ を計算するとき、正しい反応次数 n を使用しないと、式 (4.46) で計算される活性化エネルギーがバラバラの値になります。この性質を利用すると、適当な範囲で n を変えて活性化エネルギーを計算し、その値を横軸 n でプロットすると正しい反応次数で各曲線が交差します。この交点から反応次数と活性化エネルギーを読み取ることができます。

式 (4.46)、式 (4.48) や式 (4.49) は、表計算ソフトで簡単に計算させることができます。表計算に計算式を登録しておけば、 α_A 、 α_C 、 α_C 、 T_A 、 T_B 、 T_C を入力するだけで瞬時に回答を得ることができます。

おまけ

電子科学株式会社が提供する昇温脱離分析装置は、脱離成分の定量 (σ_0 の決定) が可能です。これで、反応率で記述した反応速度式中の頻度因子 ν_0 を除く、全ての項を決定することができました。反応速度式を変形して、 ν_0 について解けば、

$$\nu_0 = \frac{q_t}{\sigma_0^n \{1 - \alpha_t\}^n \exp\left\{-\frac{E}{kT_t}\right\}} \quad (4.50)$$

となります。ここで q_t は、反応率 α_t に到達する温度 T_t における脱離速度 (脱離曲線の強度) です。

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)

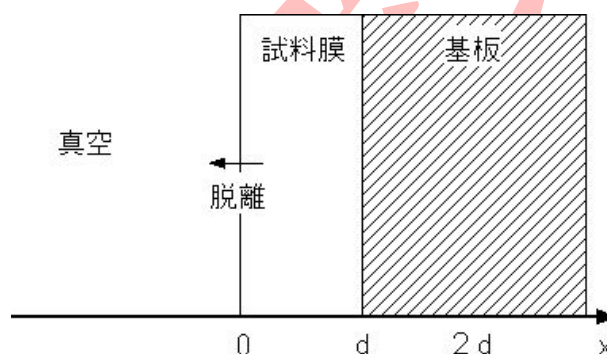


図 5.1: 試料膜から拡散脱離のモデル

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 (molecs./sec) は次のモデル式になります。

$$q(T) = \frac{2C_0 D_0}{d} \exp \left\{ \frac{-E}{kT} \right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi T}{2d} \right\}^2 \left\{ \frac{kD_0}{\beta E} \right\} \exp \left\{ \frac{-E}{kT} \right\} \psi(T) \right] \quad (5.4)$$

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、 $C(x, t)$ 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

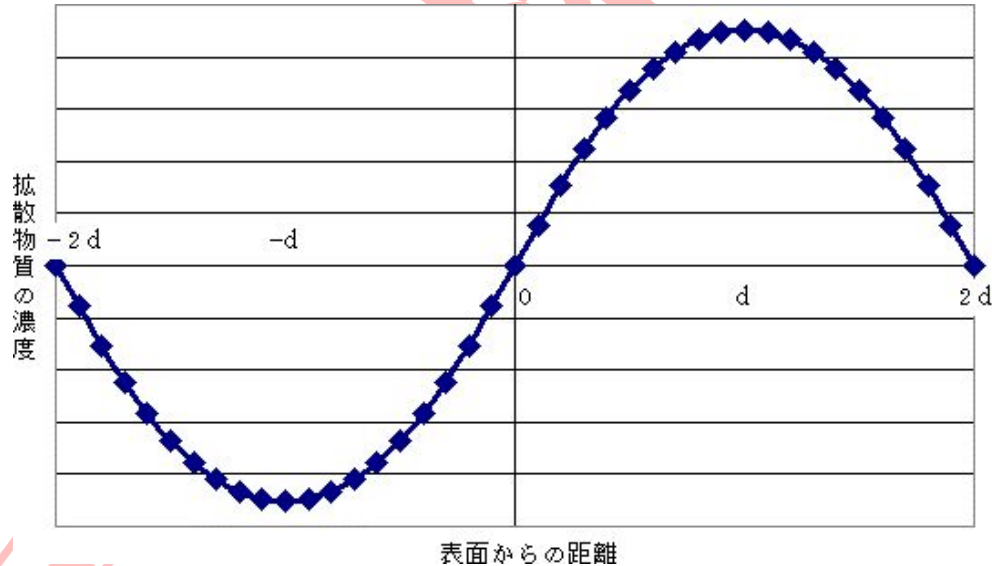


図 5.2: フィックの法則を解くときの考え方

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、

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

と決まります。式 (5.18) を式 (5.17) に代入して整理すると、

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

が求まります。式 (5.12) も同様に、

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

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、

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

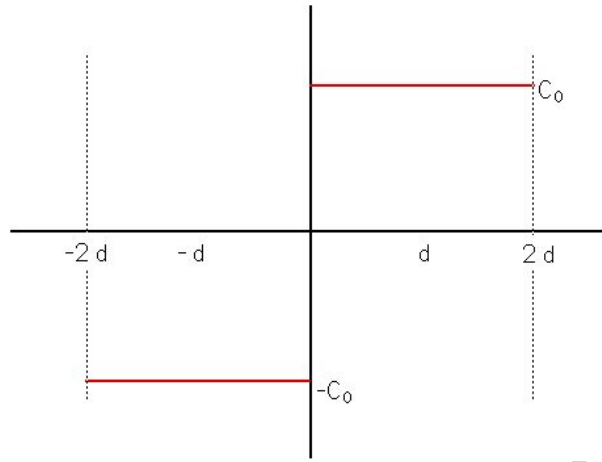


図 5.3: 初期濃度を定義する関数

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

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

$$\begin{aligned}
 a_j(t) &= a_j(0) \exp \left[\frac{j^2 \pi^2}{2^2 d^2} \frac{kD_0}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \\
 &= 0
 \end{aligned} \tag{5.29}$$

$$\begin{aligned}
 b_{j=\text{odd}}(t) &= b_j(0) \exp \left[\frac{j^2 \pi^2}{2^2 d^2} \frac{kD_0}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right] \\
 &= \frac{4C_0}{j\pi} \exp \left[\frac{j^2 \pi^2}{2^2 d^2} \frac{kD_0}{\beta E} \left\{ T_0^2 \exp \left(\frac{-E}{kT_0} \right) \psi(T_0) - T^2 \exp \left(\frac{-E}{kT} \right) \psi(T) \right\} \right]
 \end{aligned} \tag{5.30}$$

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

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、

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

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

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。

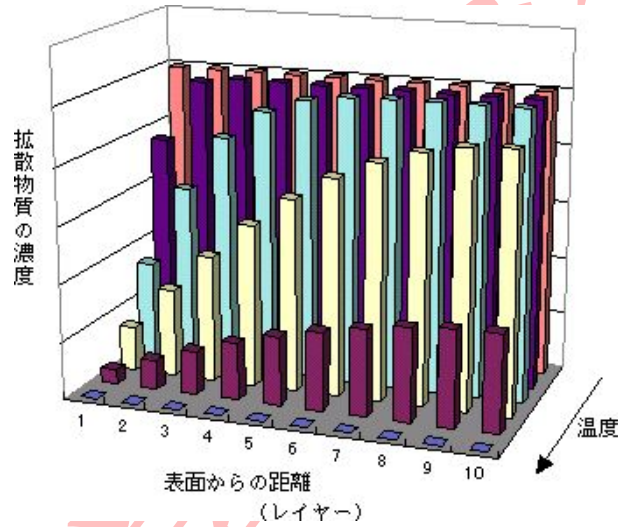


図 5.4: 式 (5.33) で求めた濃度分布の推移

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、

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

$$= \frac{2C_0 D_0}{d} \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi}{2d} \right\}^2 \left\{ \frac{kD_0}{\beta E} \right\} (T_0 + \beta t)^2 \exp \left\{ \frac{-E}{k(T_0 + \beta t)} \right\} \psi(T_0 + \beta t) \right] \quad (5.34)$$

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。

$$q(T) = \frac{2C_0 D_0}{d} \exp \left\{ \frac{-E}{kT} \right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp \left[- \left\{ \frac{(2m+1)\pi T}{2d} \right\}^2 \left\{ \frac{kD_0}{\beta E} \right\} \exp \left\{ \frac{-E}{kT} \right\} \psi(T) \right] \quad (5.35)$$

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、 $D_0 = 1 \times 10^{-6} [\text{cm}^2/\text{sec}]$ 、 $E = 0.79 [\text{eV}]$ という値を用いました [11]。また水素に対して、 $D_0 = 5.7 \times 10^{-4} [\text{cm}^2/\text{sec}]$ 、 $E = 0.45 [\text{eV}]$ という値を用いました [11]。また昇温速度は $60 [\text{K}/\text{min}]$ 、膜厚は $1 [\mu\text{m}]$ としました。

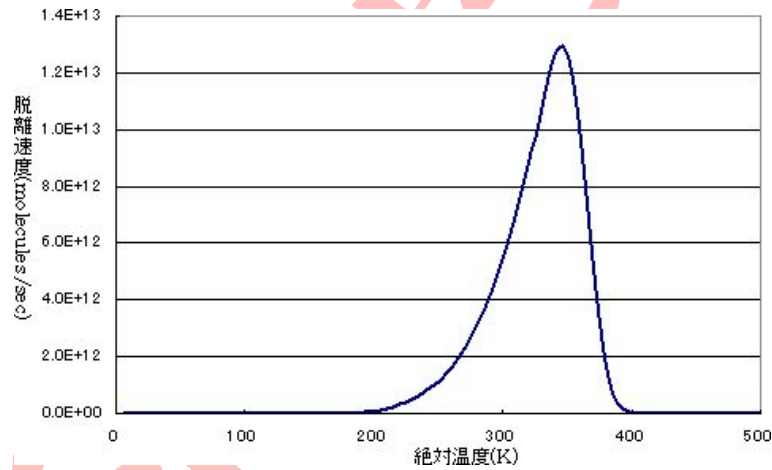


図 5.5: 式 (5.34) で求めた酸化膜中の水素の脱離信号

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、

$$q(T) = \frac{2C_0 D_0}{d} \exp \left\{ \frac{-E}{kT} \right\}$$

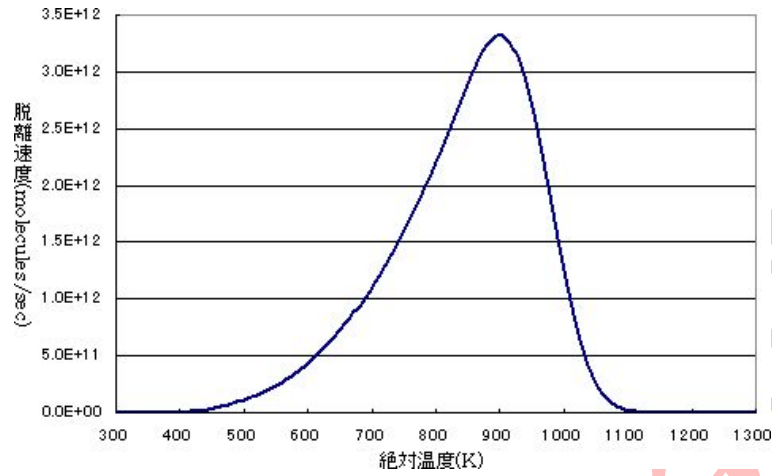


図 5.6: 式 (5.34) で求めた酸化膜中の水の脱離信号

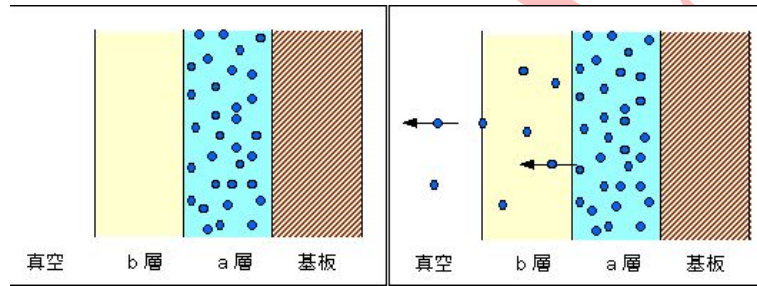


図 5.7: 多層膜のモデル

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

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、

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

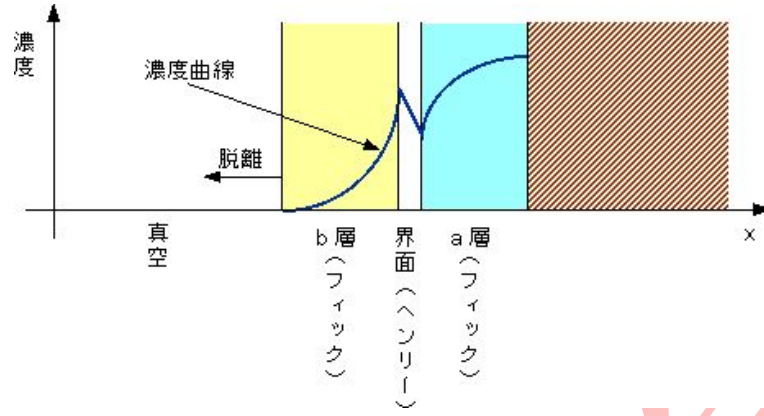


図 5.8: 多層膜での脱離中の濃度分布 (イメージ図)

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になります。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。

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

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

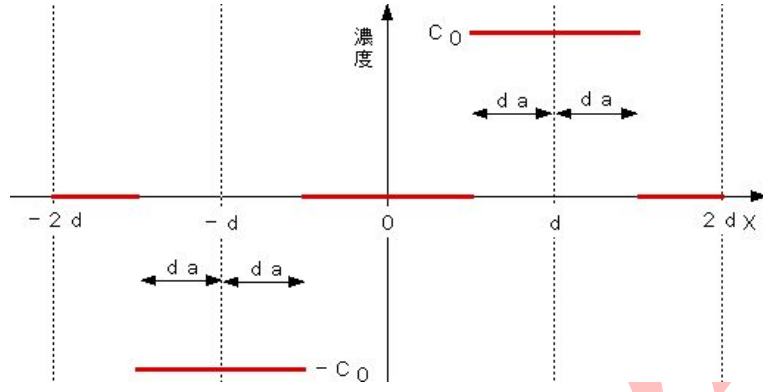


図 5.9: 多層膜からの脱離を求めるときの初期濃度分布

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

従って、

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

となります。これを式 (5.44) に代入して、

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

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。

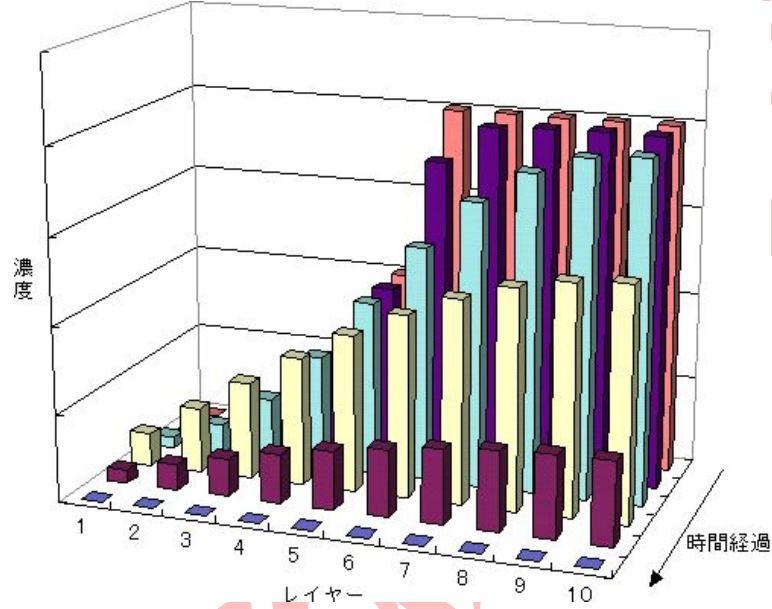


図 5.10: 多層膜からの拡散における濃度分布の推移

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、

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

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 $= 1[\mu\text{m}]$ 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 $= 0.1[\mu\text{m}]$ 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、 $D_0 = 1.0 \times 10^{-6}[\text{cm}^2/\text{sec}]$ 、 $E = 0.79[\text{eV}]$ という値を用いました [11]。また水素に対して、 $D_0 = 5.7 \times 10^{-4}[\text{cm}^2/\text{sec}]$ 、 $E = 0.45[\text{eV}]$ という値を用いました [11]。また昇温速度は $60[\text{K}/\text{min}]$ としました。

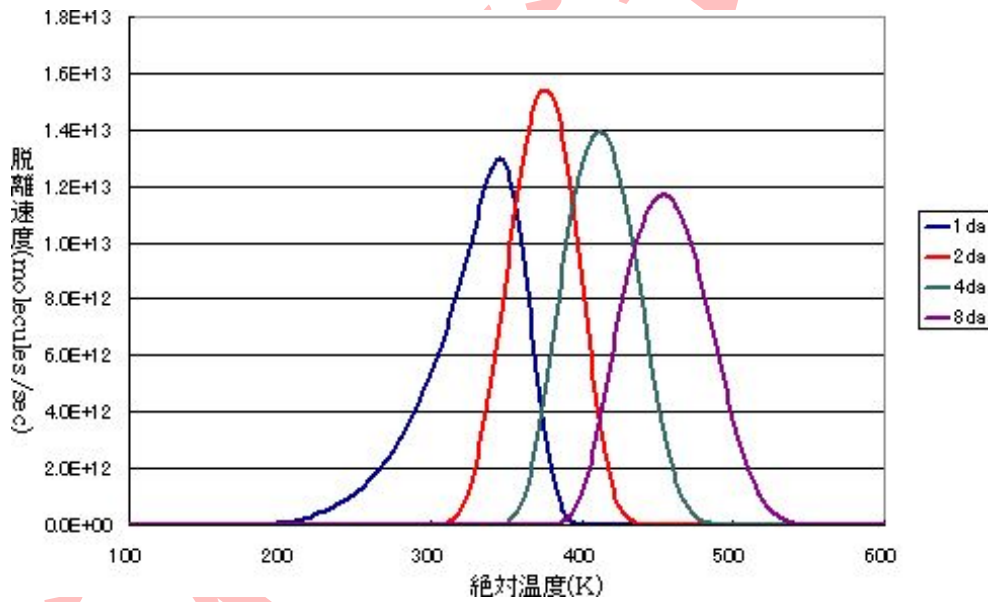
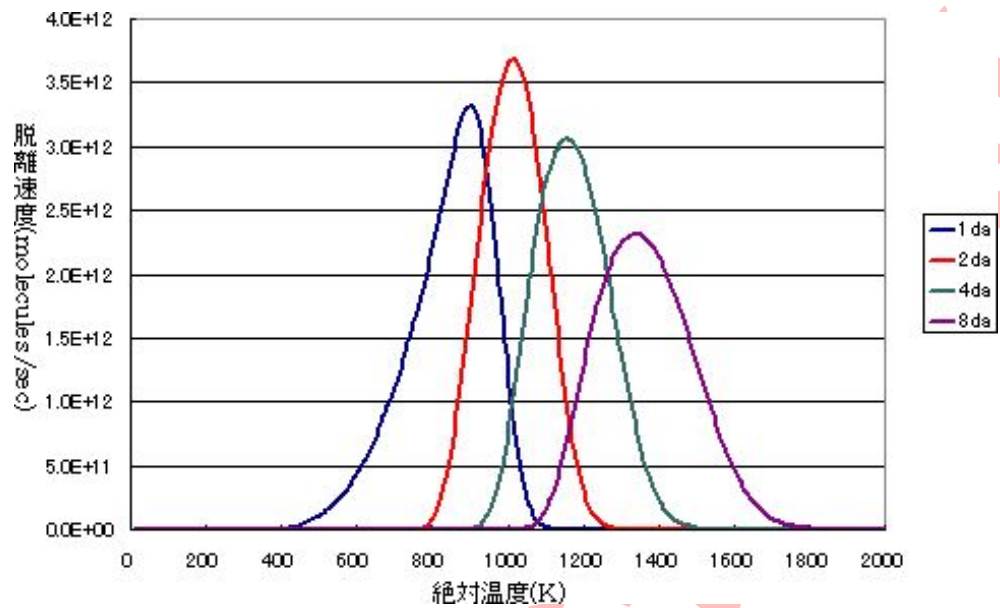
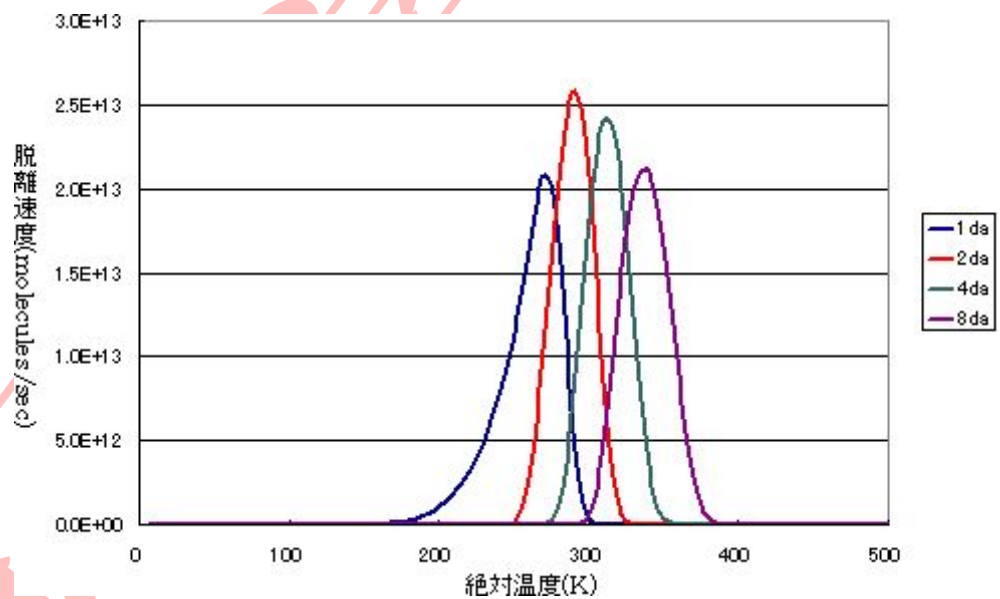


図 5.11: 式 (5.53) で求めた酸化膜中の水素の脱離信号 (総膜厚変化 $= 1 \sim 8\mu\text{m}$)

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)

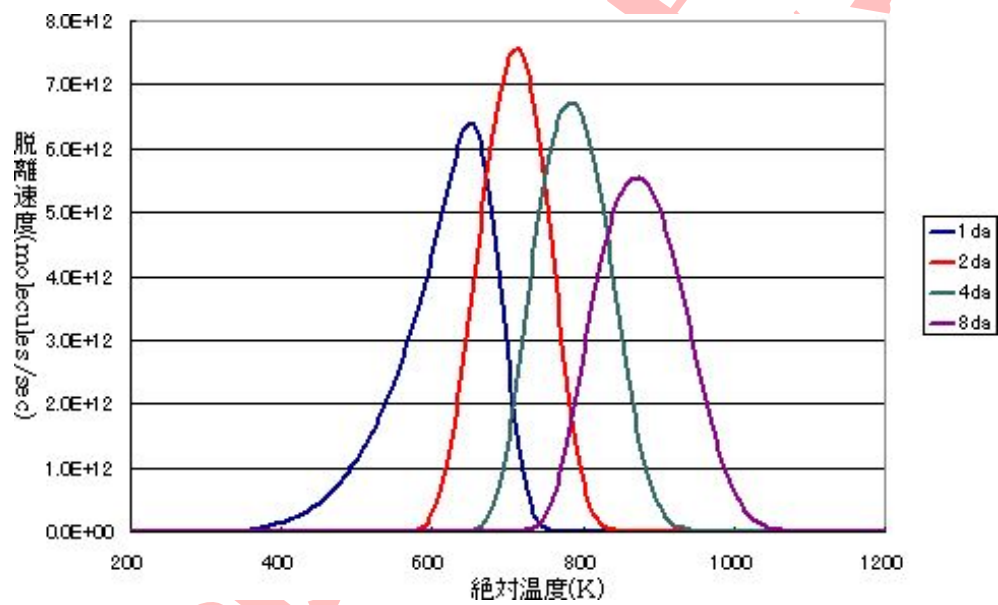


図 5.14: 式 (5.53) で求めた酸化膜中の水の脱離信号 (総膜厚変化=0.1 ~ 0.8 μm)

第 6 章

昇温脱離信号のシミュレーション

昇温脱離実験における「表面からの脱離信号」と「拡散律速の脱離信号」について、そのモデル式を検討しました。ここではそれらのモデル式を用いて、シミュレーションした TDS のモデル信号を掲載します。

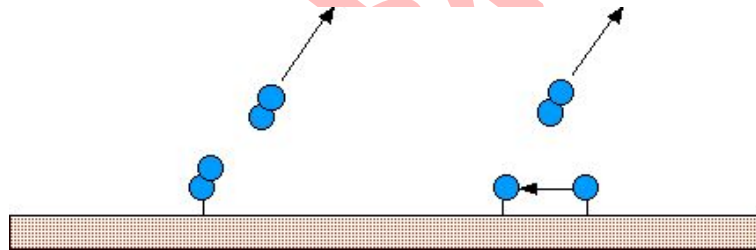
「表面からの脱離信号」でモデル式は、1 次反応の時、

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \sigma_0 \exp\left\{\frac{-\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T)\right\}, \quad (6.1)$$

2 次反応の時、

$$q(T) = \nu_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \left[\frac{(n-1)\nu_0 k T^2}{\beta E} \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \psi(T) + \frac{1}{\sigma_0^{(n-1)}} \right]^{\left(\frac{-n}{n-1}\right)} \quad (6.2)$$

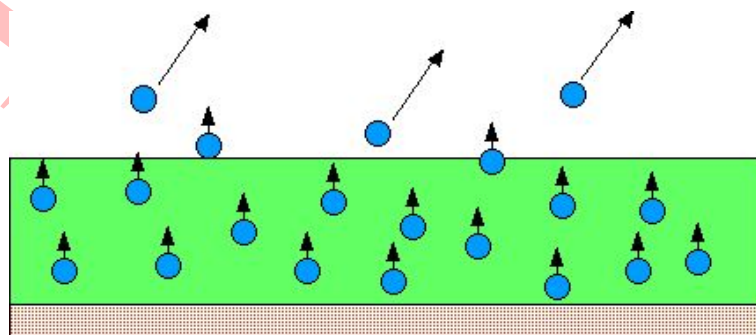
です。このモデル式は 1 次反応以外に適用できます。



また「拡散律速の脱離信号」のモデル式は、

$$q(T) = \frac{2C_0 D_0}{d} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \times \sum_{m=0}^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{(2m+1)\pi T}{d}\right\}^2 \left\{\frac{k D_0}{\beta E}\right\} \exp\left\{\frac{-E}{kT}\right\} \psi(T)\right] \quad (6.3)$$

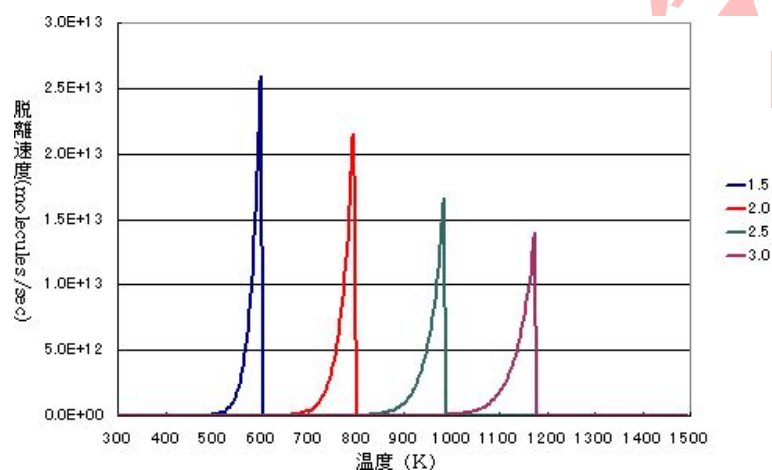
を用いました。すなわち初期状態で、脱離成分が膜中に均一に分布しているモデルです。今回のシミュレーションは $\psi(T) = 1$ で行いました。



6.1 活性化エネルギーの違いによる信号変化

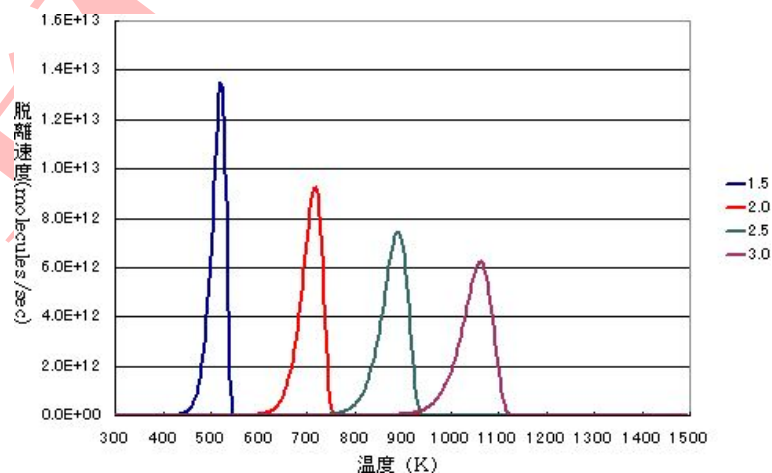
6.1.1 0 次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	1.5	2.0	2.5	3.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E26	1E26	1E26	1E26
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



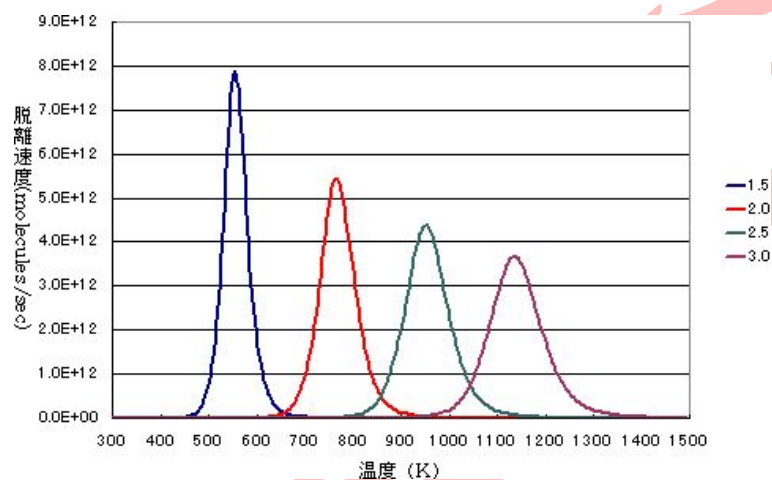
6.1.2 1 次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	1.5	2.0	2.5	3.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E13	1E13	1E13	1E13
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



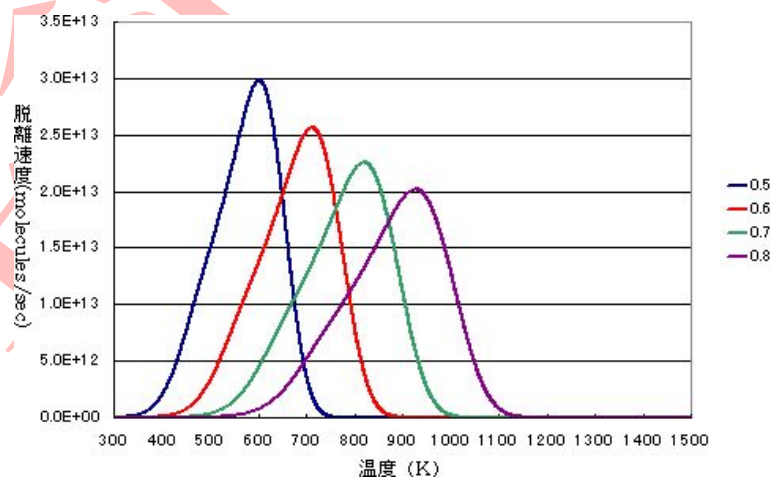
6.1.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	1.5	2.0	2.5	3.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecules}\cdot\text{sec}$)	1E-3	1E-3	1E-3	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.1.4 拡散律速の場合

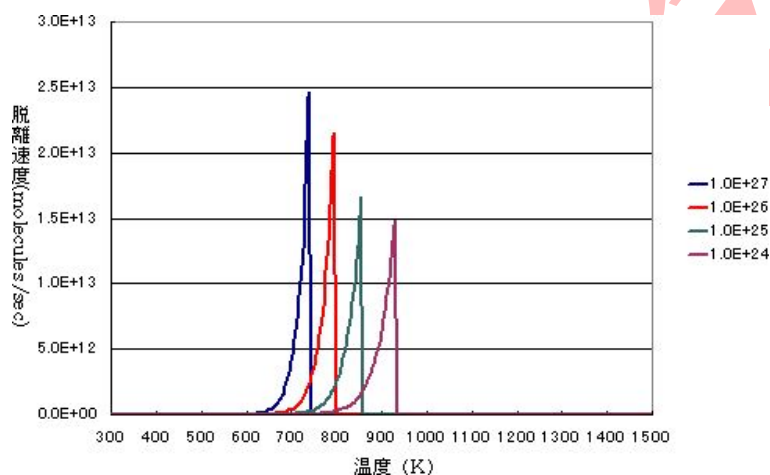
	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	0.5	0.6	0.7	0.8
振動項 (cm^2/sec)	1E-1	1E-1	1E-1	1E-1
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	1E16	1E16	1E16	1E16
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.2 頻度因子 (振動項) の違いによる信号変化

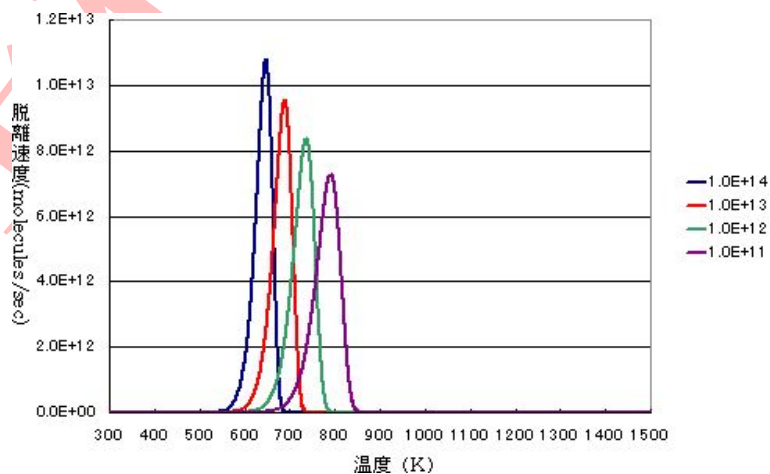
6.2.1 0 次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E27	1E26	1E25	1E24
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



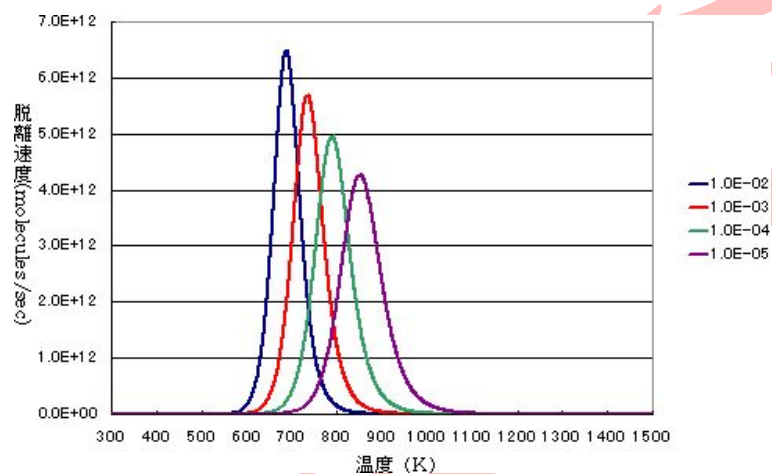
6.2.2 1 次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E14	1E13	1E12	1E11
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



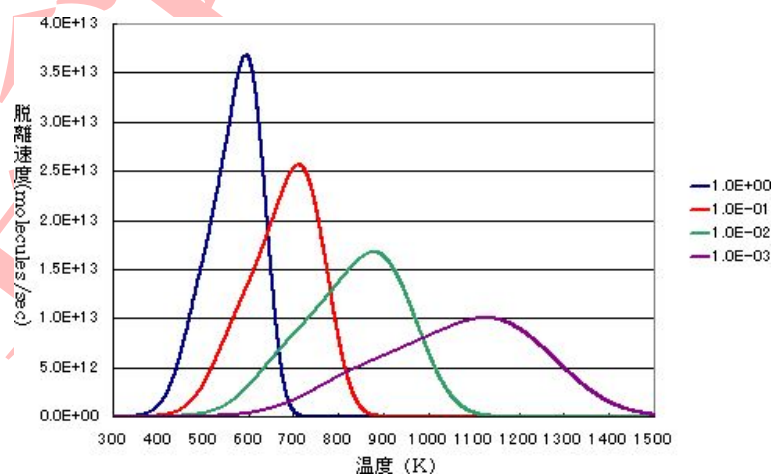
6.2.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecules}\cdot\text{sec}$)	1E-2	1E-3	1E-4	1E-5
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	1E15	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.2.4 拡散律速の場合

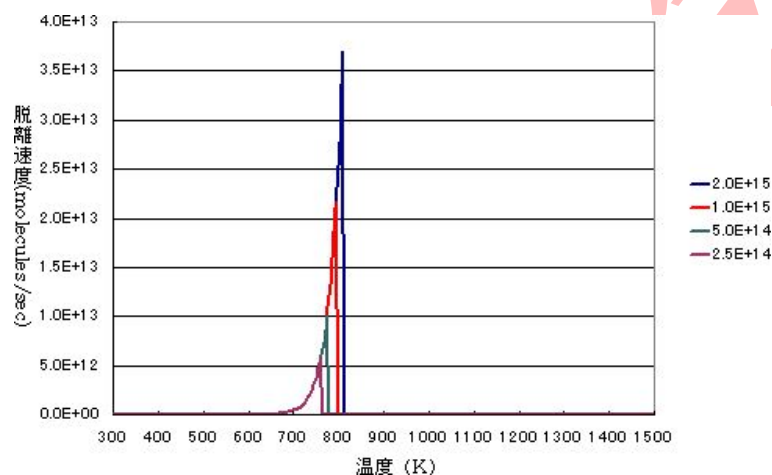
	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	0.6	0.6	0.6	0.6
振動項 (cm^2/sec)	1E0	1E-1	1E-2	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	1E16	1E16	1E16	1E16
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.3 吸着・溶存分子の数の違いによる信号変化

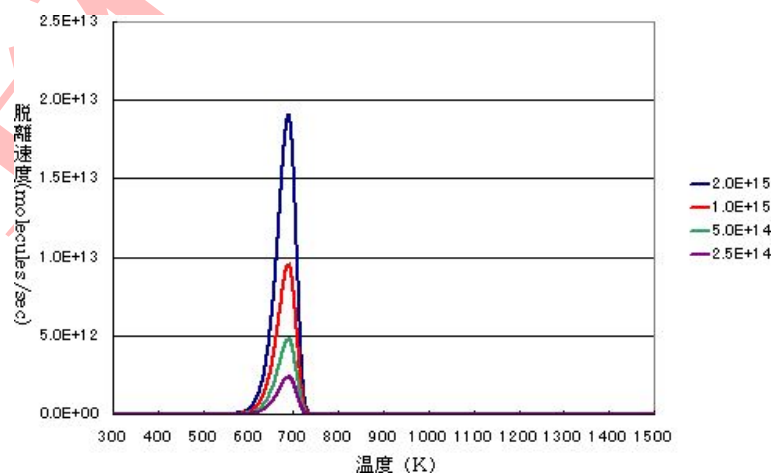
6.3.1 0次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E26	1E26	1E26	1E26
初期分子の数 (molecs./cm ²)	2E15	1E15	5E14	2.5E14
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



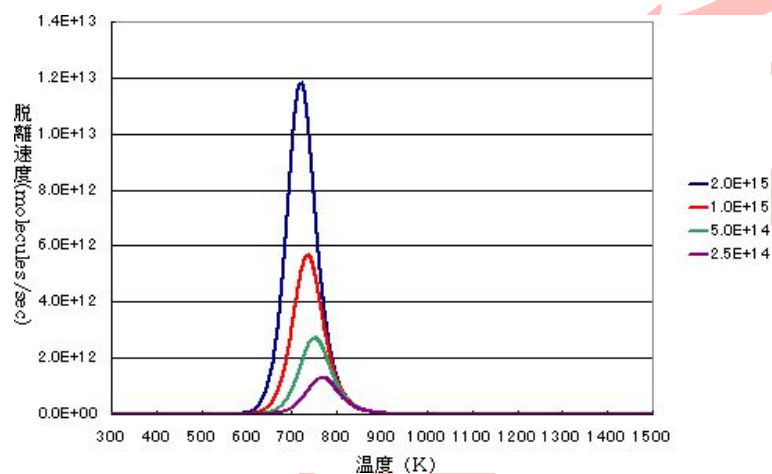
6.3.2 1次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E13	1E13	1E13	1E13
初期分子の数 (molecs./cm ²)	2E15	1E15	5E14	2.5E14
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



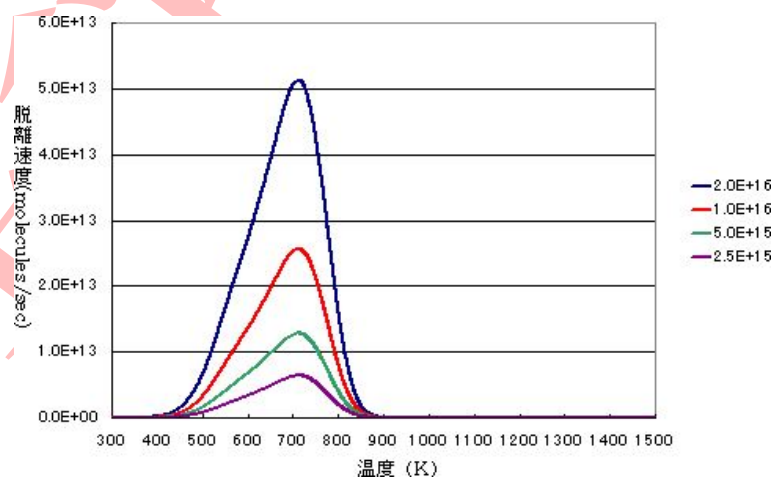
6.3.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0	2.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecules}\cdot\text{sec}$)	1E-3	1E-3	1E-3	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	2E15	1E15	5E14	2.5E14
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.3.4 拡散律速の場合

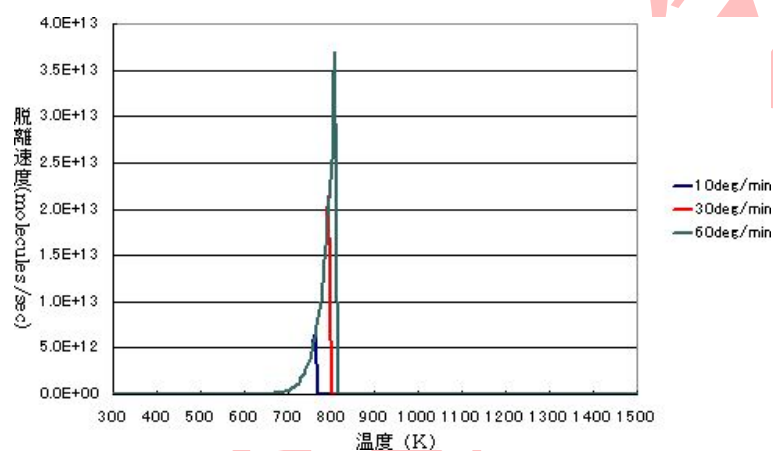
	A	B	C	D
活性化エネルギー (eV)	0.6	0.6	0.6	0.6
振動項 (cm^2/sec)	1E-1	1E-1	1E-1	1E-1
初期分子の数 ($\text{molecules}/\text{cm}^2$)	2E16	1E16	5E15	2.5E15
昇温速度 (K/sec)	0.5	0.5	0.5	0.5



6.4 昇温速度の違いによる信号変化

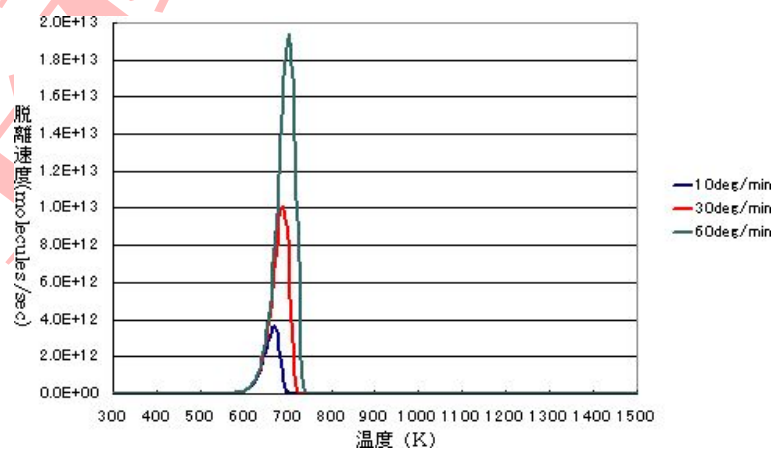
6.4.1 0次脱離反応の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (molecs./sec)	1E26	1E26	1E26
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



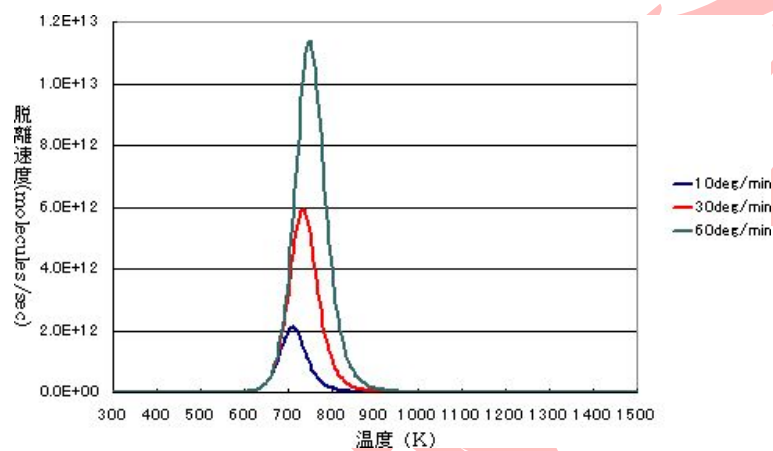
6.4.2 1次脱離反応の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0
頻度因子 (sec ⁻¹)	1E13	1E13	1E13
初期分子の数 (molecs./cm ²)	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



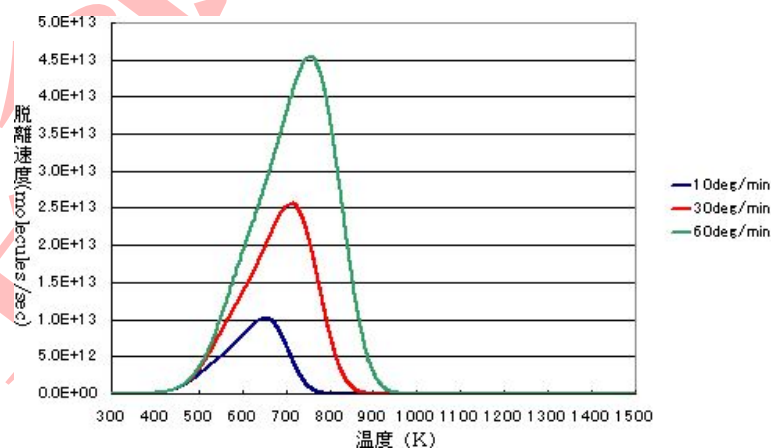
6.4.3 2次脱離反応の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	2.0	2.0	2.0
頻度因子 ($\text{cm}^2/\text{molecules}.\text{sec}$)	1E-3	1E-3	1E-3
初期分子の数 ($\text{molecules}./\text{cm}^2$)	1E15	1E15	1E15
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



6.4.4 拡散律速の場合

	A	B	C
活性化エネルギー (eV)	0.6	0.6	0.6
振動項 (cm^2/sec)	1E-1	1E-1	1E-1
初期分子の数 ($\text{molecules}./\text{cm}^2$)	1E16	1E16	1E16
昇温速度 (K/sec)	1/6	0.5	1.0



参考文献

- [1] 齋藤安俊「物質科学のための熱分析の基礎」, p.332, 共立出版 (1990)
- [2] T.Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1881(1965)
- [3] 齋藤安俊「物質科学のための熱分析の基礎」, p.330, 共立出版 (1990)
- [4] C.D.Doyle, J. Appl. Polym. Sci., **5**, 285(1961)
- [5] C.D.Doyle, Nature, **207**, 290 (1965)
- [6] C.D.Doyle, J. Appl. Polym. Sci., **6**, 689(1962)
- [7] E.S.Freeman and B.Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394(1958)
- [8] D.A.Anderson and E.S.Freeman, J. Polymer Sci., **54**, 253(1961)
- [9] A.W.Coats, J.P.Redfern, Nature, **201**, 68(1964)
- [10] 齋藤安俊「物質科学のための熱分析の基礎」, p.334, 共立出版 (1990)
- [11] M.T.Takagi, I.Yoshii, K.Hashimoto, pp.703-706, IEEE IEDM 92
- [12] 仲川勤「膜技術の基礎」, pp.59-72, 喜多見書房 (1983)