



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アルミニウム合金の表面特性とガス放出特性 (III) : 昇温脱離法によるアルミニウム中の水素の拡散定数の測定
Author(s)	広畑, 優子; Hirohata, Yuko; 藤元, 哲 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 159, 31-46
Issue Date	1992-05-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42310
Type	departmental bulletin paper
File Information	159_31-46.pdf



アルミニウム合金の表面特性とガス放出特性 (III)
—— 昇温脱離法によるアルミニウム中の水素の拡散定数の測定 ——

広畑 優子 藤元 哲 日野 友明 山科 俊郎

(平成 3 年 12 月 5 日受理)

**Surface Characterization and Gas Desorption Measurements
from Aluminium Alloy (III)**

—— Diffusion Constant of Hydrogen into Aluminium by Thermal Desorption Analysis ——

Yuko HIROHATA, Satoshi FUJIMOTO, Tomoaki HINO and Toshiro YAMASHINA

(Received December 5, 1991)

Abstract

Aluminium alloy has been widely used as an ultra and extreme high vacuum chamber material. In the use of Al-alloy as a vacuum chamber, it is important to investigate on the gas desorption behavior. We have so far studied the gas desorption rate and the amount of hydrogen desorbed from Al metal and Al-alloy based on the thermal desorption spectroscopy(TDS) technique. The TDS technique has been used mainly to investigate the kinetics of desorption from surface.

In the present study, we applied this method for the hydrogen desorption of Al metal due to diffusion process. The TDS spectrum was calculated for Al sample of a slab shape. It was assumed that the temperature was linearly raised. The calculated TDS spectrum became asymmetric with respect to peak temperature, T_p . In addition, T_p was independent of the hydrogen concentration of the sample. From this calculation, it was found that the spectrum due to diffusion reaction limit became similar to that of the surface reaction limit of first order reaction.

By using the modified equation for desorption rate due to diffusion reaction limit, the activation energy was obtained from a slope of a straight line of plotting $\ln T_p^2 \beta$ against $1/T_p$. The activation energy was independent of the thickness of the slab sample. In addition, the obtained value was well consistent with the assumed diffusion parameter in the model.

For 1001 Al sample, the desorption spectrum of hydrogen was measured. Based on the present analysis, the activation energy and frequency factor were obtained as 50 ± 5 kJ/mol and $(0.5 \sim 3.5) \times 10^{-3}$ cm²/s, respectively.

The desorption spectrum due to diffusion was subtracted from the observed spectrum, and then the spectrum due to surface reaction limit became symmetric with respect to the

peak temperature. The activation energy due to the surface reaction limit of second order reaction was obtained as 21 ± 2 kJ/mol. The total outgassing amount of hydrogen was also evaluated as $(2.8 \pm 0.4) \times 10^{16}$ molecules/cm³.

By the present analysis, it was found that the TDS technique was useful also to examine the gas desorption due to diffusion reaction limit.

1. ま え が き

近年、材料設計における軽薄短少および高品質化の要求により、素材の高純度化および各生産段階における厳しい不純物制御が問われるようになった。そのため大気中からの不純物を防止するため生産工程に真空を用いる工業分野が拡大してきた。そこでは到達真空度を極力下げ、超高真空さらには極高真空領域の真空の作製が必要となってきた。超高真空を作製するには、高い排気速度を有するポンプで排気するとともに、容器などの材料自体から放出される気体を低下させる必要がある。最近では、従来から真空容器の材料として用いられてきたステンレス鋼にかわって、気体の放出速度の低いアルミニウム合金が注目されてきている¹⁾⁻⁶⁾。極高真空領域では残留気体のほとんどが水素であることが知られている。これは一つに現在市販されているポンプでは一般的に水素に対して排気速度が小さいということと、第二にこの領域では材料から放出される気体の主なものが水素であるという理由によっている^{7,10)}。超高真空、極高真空の真空をつくるためには、材料からの気体脱離速度の測定技術を確立し、その技術を用いた材料の気体放出特性の評価、特に水素の脱離挙動の評価が重要視されてきている。

材料からの気体の脱離量や脱離速度の測定法には様々な方法があるが⁸⁾⁻¹³⁾、脱離量の測定のみならず脱離の活性化エネルギーや気体の表面滞在時間など吸着・脱離現象を研究する手段としては、昇温脱離法 (Thermal Desorption Spectroscopy ; TDS) が優れている¹⁴⁾⁻¹⁶⁾。本研究では、昇温脱離法を用いて、表面反応律速および拡散律速による気体の脱離と、昇温脱離スペクトル (TDS スペクトル) の関係を考察した。また、材料内部から拡散する不純物の放出挙動を知る上で、拡散定数を求めることが重要である。拡散定数を求める方法は、一定温度下での放出量の測定から求めるのが一般的であるが、本研究では昇温下での脱離スペクトルから拡散の活性化エネルギーを求める方法を検討した。その方法をアルミニウム中の水素の拡散に応用し、拡散の活性化エネルギーの測定を試みた。

2. 材料の気体放出速度の測定と昇温脱離法

面積 A (m²) の材料から放出する気体の速度 $Q(t)$ [Pa·m³/s] は圧力 $P(t)$ [Pa] とポンプの排気速度 $S(t)$ [m³/s] によって (1) 式のように求められる。

$$Q(t) = A \cdot q(t) = S(t) \cdot P(t) \quad (1)$$

$q(t)$ は材料の単位面積あたりの気体放出速度 [Pa·m³/m²/s] である。ここで、 Q 、 q 、 P および S は厳密にいうといずれも時間の関数となる。この Q 値の測定に昇温脱離法を用いる。昇温脱離法は試料を一定の昇温関数によって加熱し、表面に物理あるいは化学吸着している気体を脱離させることによって、脱離のメカニズムを測定する方法である。この方法では試料を高温まで加熱することが可能なため、表面に存在する気体のみならず材料中に吸収されている気体も固体内

部を拡散し表面から脱離することから、不純物原子の拡散の挙動も分析できる。図1に昇温脱離装置の概略を示す。排気速度 S [m^3/s], 容積 V [m^3]の真空系があると、その系内にある気体の分圧 P [Pa]の時間変化は(2)式であらわされる。

$$K \cdot V \left(\frac{dP}{dt} \right) = -K \cdot S P + A \cdot q(t) \tag{2}$$

ここで、 $q(t)$ は脱離率 [$\text{molec}/\text{s} \cdot \text{m}^2$], A は試料面積 [m^2]である。 K は分子数換算定数であり、理想気体の状態方程式から 20°C では $2.85 \times 10^{20} \text{ molec}/\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ となる。第一項はポンプで排気される圧力減少分、第二項は試料から放出される気体による圧力増加分である。ここでは気相中の気体の容器内壁への吸着脱離は無視する。さらに(2)式の両辺を PKV で割ると、

$$\begin{aligned} \frac{1}{P} \left(\frac{dP}{dt} \right) &= -\frac{S}{V} + \frac{A}{PKV} q(t) \\ &= -\frac{1}{\tau} + \frac{a \cdot q(t)}{P} \end{aligned} \tag{3}$$

となる。ここで、 $a = A/KV$, $\tau = V/S$ であり、この τ を排気の時定数と呼んでいる。

ここで $1/P(dP/dt) \gg 1/\tau$ の時(つまり排気速度が圧力の変化に比べて充分小さい場合)、(3)式の右辺第1項は無視でき、次式のように脱離速度は圧力の時間変化に比例する。

$$\frac{dP}{dt} = a \cdot q(t) \tag{4}$$

また、 $1/P(dP/dt) \ll 1/\tau$ の時(排気速度が圧力変化に比べて充分大きい場合)、(3)式の左辺は無視できることから次式となる。

$$P = \frac{A \cdot q(t)}{K \cdot S} \tag{5}$$

すなわち圧力 P は脱離率 $q(t)$ に比例する。(5)式が成り立つような条件で昇温脱離装置を設計すれば、圧力を測定することによって簡便に試料からの気体の脱離率を求めることができる。いま、図2-aに示すように時間に対して i 気体の正確な分圧を測定できたとする。さらに図2-bに示すような様々な昇温関数で試料を加熱すると、a図の横軸を時間から温度に変換することが出

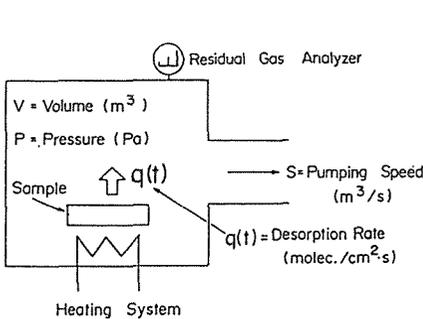


図1 昇温脱離法の原理

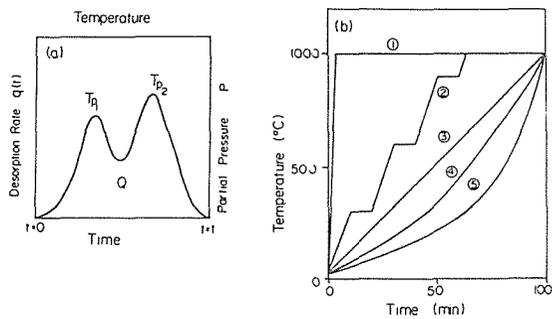


図2 TDS スペクトル
(a) TDS スペクトルの例
(b) 昇温関数の例

- ①一定温度加熱 ②ステップ昇温 ③直線関数
- ④指数関数昇温 ⑤逆数関数昇温

来る。また、縦軸の分圧は(5)式より*i*種の気体の正確な排気速度 S_i と試料面積が求められると、脱離率 $q_i(t)$ に変換できる。この温度と脱離率の関係をTDSスペクトルと呼ぶ。また、加熱による単位面積当りの*i*気体の全脱離量 Q_i は図2-aのスペクトルの積分値と考えてよいから、

$$Q_i = \int_0^t q_i(t) dt = \left(\frac{K \cdot S}{A} \right) \int_0^t P_i dt \quad (6)$$

となる。つまり測定之初め($t = 0$)から終わりまで($t = t$)の、圧力の時間変化の積分値に Q_i が比例することを示している。

3. 表面反応律速による脱離と昇温脱離スペクトル

昇温脱離法ではそのスペクトルから脱離の活性化エネルギーを求めることができる^{14),18)}。試料の表面に吸着している気体分子の濃度を σ [molec/m²]とすると、気体の脱離率 $q(t)$ は、

$$q(t) = - \frac{d\sigma}{dt} = \nu \sigma^n \quad (7)$$

となる。ここで ν は反応定数で温度の関数であり、次式であらわされる。

$$\nu = \nu_n \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (8)$$

ここで k はボルツマン定数、 n は反応の次数である。 W 上のCOの吸着のように吸着分子が解離しないで吸着し、脱離そのものが脱離過程の律速となっている場合は1次の脱離反応とよぶ。これは吸着が物理吸着か化学吸着かの状態に依存しない^{16),19-21)}。これに対して W 上の水素や窒素の吸着のように二原子分子が解離して吸着している場合は、吸着原子が表面で拡散し衝突して再結合し分子となって脱離するもので、再結合が脱離の律速となっている場合を2次の脱離反応という²²⁾。1次および2次の表面脱離の場合どのような昇温脱離スペクトルとなるのかを考察する。簡単のために時間に対して直線的に昇温させた場合について考える。この時の昇温速度を β [k/s]とする。TDSスペクトルのピーク温度 T_p [K]では、 $q(t)/dt = 0$ であることから、脱離の活性化エネルギーを E_d とすると、

1次の脱離反応では、

$$\frac{E_d}{kT_p^2} = \left(\frac{\nu_1}{\beta} \right) \exp\left(\frac{-E_d}{kT_p}\right) \quad (9-a)$$

$$\frac{E_d}{kT_p} = \left(\ln \frac{\nu_1 T_p}{\beta} + \ln \frac{1}{\ln \frac{\nu_1 T_p}{2\beta}} \right) \approx \ln \frac{\nu_1 T_p}{\beta} - 3.64 \quad (9-b)$$

$$\ln \left(\frac{T_p^2}{\beta} \right) = \frac{E_d}{kT_p} + \ln \left(\frac{E_d}{k\nu_1} \right) \quad (9-3)$$

となる^{14),16)}。ここで ν_1 は一次の脱離反応定数である。(9-a)式より ν_1 がわかれば、実測した T_p と β より活性化エネルギーを求めることができる。ここで、 ν_1 は一般に気体の表面での平均滞在時間 τ_0 の逆数とほぼ等しいと仮定して、 $1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ の値を用いることが多い。Redheadはさらに $10^{13} > \nu_1/b > 10^8$ の範囲であれば、 $\pm 1.5\%$ の範囲で(9-b)式の右辺となるとしている¹⁴⁾。また、 ν_1 を仮定することなしに E_d を求めるためには、 β を変化させた時の T_p の測定値から、 $\ln T_p^2/\beta$ と $1/T_p$ のプロットの直線の勾配より求めることができる。

2次の表面脱離反応の場合は、

$$\frac{E_d}{kT_p^2} = \left(\frac{2\sigma_p\nu_2}{\beta} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{kT_p} \right) \quad (10-a)$$

$$= \left(\frac{\sigma_0\nu_2}{\beta} \right) \cdot \exp\left(\frac{-E_d}{kT_p} \right) \quad (10-b)$$

$$\ln(\sigma_0 \cdot T_p^2) = \frac{E_d}{kT_p} + \ln\left(\frac{E_d\beta}{k\nu_2} \right) \quad (10-c)$$

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\beta} \right) = \frac{E_d}{kT_p} + \ln\left(\frac{E_d}{k\nu_1\sigma_0} \right) \quad (10-d)$$

となる。ここで σ_p は T_p における表面濃度で、初期表面濃度(σ_0)の半分と仮定すると(10-b)式が成り立つ。さらに両辺の対数をとると(10-c)式となる。ここで σ_0 は全脱離量と考えてよいから、 E_d は $\ln(\sigma_0 \cdot T_p^2)$ と $1/T_p$ をプロットするとこの傾きから求められる。また、 σ_0 が求められない場合は、 β を変化させ(10-d)式の左辺 $\ln(T_p^2/\beta)$ と $1/T_p$ の関係より求められる。 β を変化させて活性化エネルギーを求める(10-d)式と(9-c)式は、ともに勾配が E_d/k となり、見かけ上1次の脱離と2次の脱離の区別がつかなくても E_d を求めることができる。1次と2次の表面脱離反応の区別は、ピークの形状からおおよその判断ができる。福田は E_d を2.3 eV (220 kJ/mol)とし、 σ_0 を変化させたときの典型的な1次と2次の脱離反応のTDSスペクトルの数値計算を行なっている(図3参照)²³⁾。1次の脱離反応では(9)式より表面濃度の項がないことから、脱離量(初期表面濃度)が変化しても E_d が同じならば T_p は変化していないが、スペクトルの形状は左右非対称となる(a図)。これに対して2次の脱離反応では σ_0 が大きくなると T_p が低い温度の方へシフトしており、 T_p に対して左右対称のスペクトルとなっていることがわかる(b図)。

これらの結果から脱離が表面反応律速の場合は、TDSスペクトルより反応次数および脱離の活性化エネルギーを求めることができる。また、(6)式を用いれば全脱離量 Q 値も求めることができる。

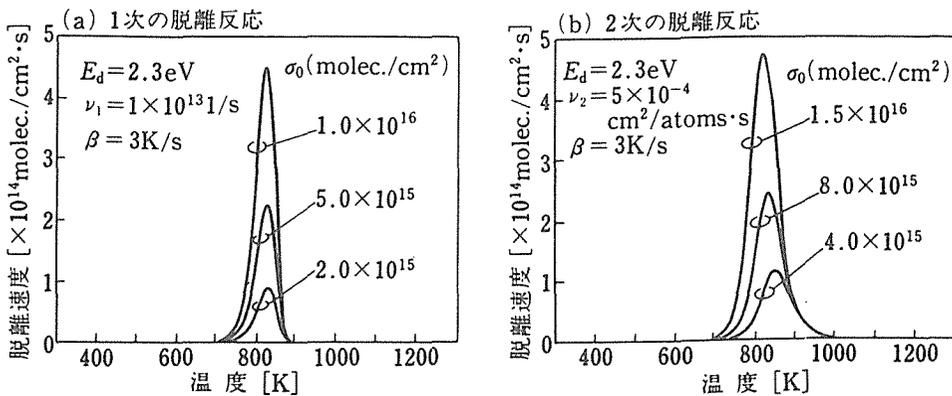


図3 表面反応律速による昇温脱離スペクトル²³⁾

4. 拡散律速による脱離と昇温脱離スペクトル

脱離する気体が表面だけに存在し脱離反応が表面反応律速ならば、先に述べたように反応速度論的に扱うことができる。しかし、固体内の深さ方向に $C(x,t)$ の濃度分布を持って存在している原子は、加熱され表面に拡散し脱離することが考えられる。この拡散過程が脱離反応の律速段階となっている場合は、拡散律速脱離の理論的な取り扱いが必要となる。固体からの拡散律速脱離の理論的な考察については、既に多くの報告があるが^{24,25)}、ここでは図1のように真空装置内に置かれた平板試料からの拡散による脱離について考える。

I) 一定温度下における拡散脱離スペクトル

いま、固体内に存在する拡散原子の初期度が C_0 [個/ cm^3]で、厚さ方向に均一に分布しており、温度 T のときの拡散定数が D とする。半無限固体の拡散による脱離率（例えば真空容器壁からの脱離）は、一定温度下では時間 t の $-1/2$ 乗に比例することが知られている²⁶⁾。しかし、半無限平板の場合は試料の両面が真空に曝されているので、拡散する距離の短い両面から気体は脱離する。したがって、一定温度では固体内の濃度分布 $C(x,t)$ は図4に示すように、時間が経過すると正弦曲線になることが予想される。正確に言うと正弦関数となる時間は、 Dt の関数であるから温度によって異なる²⁶⁾。この場合は(11)式の初期条件と境界条件が成り立つことから、 $C(x,t)$ はフィックの拡散方程式を解くと(12)式のように求められる^{19,26)}。

$$C(x,0)=C(d,0)=C_0, \quad C(0,t) \quad (11)$$

$$C(x,t)=C_0 \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} \frac{1}{(2n+1)} \sin \frac{\pi(2n+1)}{d} \exp \left[-\left\{ \frac{\pi(2n+1)}{d} \right\}^2 Dt \right] \quad (12)$$

この時の脱離率は、 $x=0$ と $x=d$ すなわち両表面に内部から拡散してくる原子の流束に等しいとすれば、

$$q(t)=-2D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} \quad (13)$$

となる。よって(12)式を(13)式に代入すると、

$$q(t)=\frac{3C_0D}{d} \sum_0^{\infty} \exp \left[-\left\{ \frac{\pi(2n+1)}{d} \right\}^2 Dt \right] \quad (14)$$

となる。これから $q(t)$ は時間とともに指数関数的に減少することが分かる。ここで d は試料の厚さ(cm)、 t は時間(s)の単位を用いる。また、図4から $Dt/d^2 > 0.025$ の条件を満たすと(時間が充分経過すると)、(12)式の $n=0$ の正弦曲線の濃度分布に近似できる^{19,26)}。アルミニウム中の水素の拡散の活性化エネルギーは、37.23~140.13 kJ/mol 値が報告されている。これより振動数項を考慮した拡散定数は、100~400°Cの範囲では $\log D$ の値で5~-1.7にもなり、拡散定数の値は

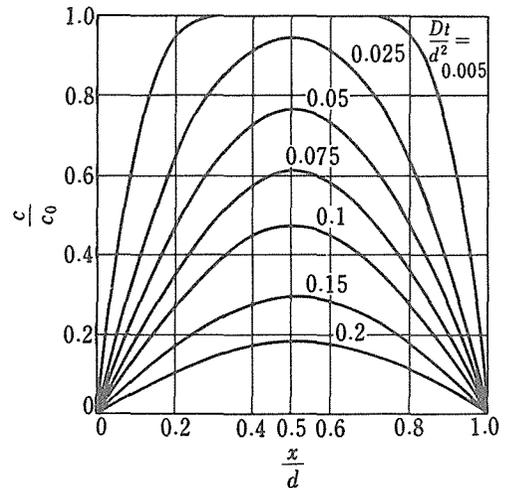


図4 無限平行平板内の拡散原子の濃度分布²⁶⁾

7桁にもおよんでいる²⁷⁾⁻³¹⁾。いま、(15)式のような Eichnauer の拡散定数によって水素が拡散すると仮定し³⁰⁾,

$$D=0.11(\text{cm}^2/\text{s}) \exp \{-0.424(\text{eV})/kT\} \quad (15)$$

平板アルミニウム試料からの水素の脱離スペクトルの数値解析を試みた。温度は 400°C, 試料の厚さ d は 1.2 mm とし, 表面に拡散してきた水素原子はすぐさま再結合し, 水素分子として脱離するものとする (拡散律速)。また, (14) 式中の n の値は 3 までとし, 初期濃度 C_0 を 1×10^{16} 個/cm³ とした。比較のために報告されている拡散定数の内, 最も大きな $U(140.1 \text{ kJ/mol})$ と $D_0(1.2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{s})$ をもつ Ransley の拡散定数²⁷⁾ でも数値解析を行った。いずれも 0 秒から脱離率が指数関数的に減少していることが分かる。図中には 99.5% の純アルミニウム (1050 H 24) 試料の実測値も示している。試料の形状は 12×12×1 mm の平板試料である。実測した脱離スペクトルでは約 200 秒と 500 秒にピークが現れ, その後脱離率が指数関数的に減少していることが分かる。これは実際の試料では表面に吸着している水素が脱離することおよび表面に酸化層が存在することによるものと考えられる。この一定温度による脱離スペクトルから拡散の活性化エネルギーを求めるためには, これら表面の影響を取り除く必要がある。

II) 昇温脱離法による拡散脱離スペクトル

昇温脱離法では図 2 -b のような昇温関数で試料を加熱するため, 時間とともに温度が変化するから, D は時間の関数となり次式で表わされる。

$$D(t)=D_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{U}{kT(t)} \right\} \quad (16)$$

ここで, U は拡散の活性化エネルギー, D_0 は振動数項である。昇温脱離の場合は試料中の濃度分布も脱離率も一定温度の場合とは異なってくる。(12) 式の濃度分布および (13) 式の脱離率では D の代わりに (15) 式の $D(t)$ を, また, Dt は $D(t)$ の時間積分を用いる必要がある。 $D(t)$ の時間積分は,

$$\int D(t)dt = D_0 \int_0^t \exp \left\{ \frac{U}{kT(t)} \right\} = D_0 Z(t) \quad (16)$$

となる。 $Z(t)$ の $T(t)$ に任意の昇温関数を代入すると, 様々な昇温による拡散の脱離スペクトルを得ることが出来る。

いま, 直線関数昇温の場合を考えると, 温度 $T(t)$ は,

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (17)$$

である。この場合は $Z(t)$ は近似的に (18) 式となる²³⁾。

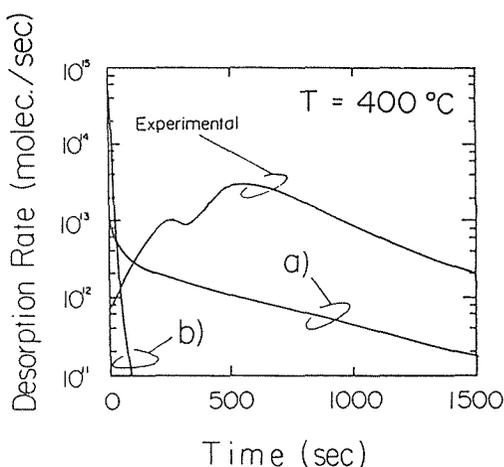


図5 一定温度における脱離スペクトルの数値解析スペクトルと実測値
 $C_0 = 1 \times 10^{16}$ 個/cm³, $d = 0.1$ cm
 (a) Eichnauer の D による解析スペクトル
 (b) Ransley の D による解析スペクトル
 Experimental ; 1050H24 の実測値

$$Z(t) \approx \frac{k}{\beta U} \left[T^2(t) \exp\left(\frac{U}{kT(t)}\right) - T_0^2 \exp\left(-\frac{U}{kT_0}\right) \right] \quad (18)$$

したがって、両面を真空に曝した状態で直線的に昇温された場合、拡散による脱離率は近似的に次式のようにあらわされる。

$$q(t) \approx \frac{8C_0 D_0}{d} \exp\left\{-\frac{U}{k(T_0 + \beta t)}\right\} \sum_0^{\infty} \exp\left[-\left\{\frac{\pi(2n+1)}{d}\right\}^2 \frac{D_0 k(T + \beta t)^2}{\beta U}\right] \exp\left\{-\frac{U}{k(T_0 + \beta t)}\right\} \quad (19)$$

図6は直線昇温関数でAlを加熱した場合の脱離スペクトルの例である。a図は拡散定数が(15)式のように表わされるとして、 $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ (0.17 K/s)で加熱し、試料の厚さ d を1 mmから10 mmまで変化させた時の拡散脱離スペクトルの数値解析結果である。数値解析にあたり(19)式の n の値は3までとし、水素の初期濃度 C_0 は 1×10^{16} 個/cm³とした³³⁾。 d が大きくなるにつれて脱離のピーク温度が高温側にシフトし、半値幅が大きくなり左右非対称のスペクトルとなることが分かる。b図はAl中の水素の拡散の活性化エネルギー U を変化させた場合の数値解析シミュレーションの結果である。 U を(15)式の0.424 eV (40.92 kJ/mol) から $\pm 10\%$ あるいは0.1 eV 変化させた0.32 eV (26.86 kJ/mol) から0.52 eV (50.17 kJ/mol) の範囲内の昇温

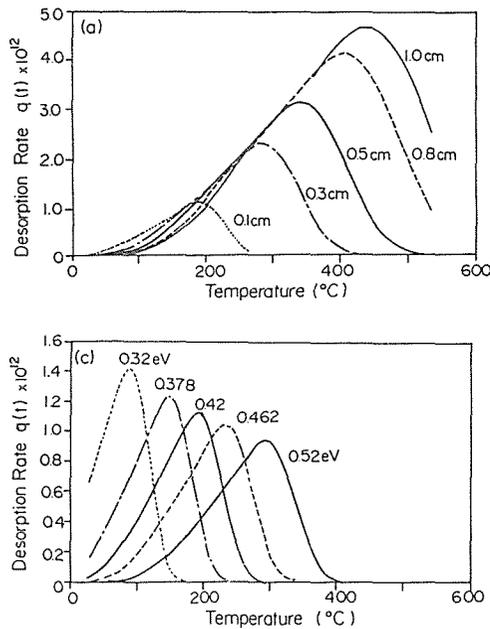


図6 拡散による昇温脱離スペクトルの例
 $C_0 = 1 \times 10^{16}$ 個/cm³
 $D_0 = 0.11$ cm²/s
 (a) 厚さと脱離スペクトル
 ($U = 0.42$ eV)
 (b) 活性化エネルギーと脱離スペクトル
 ($d = 0.1$ cm)

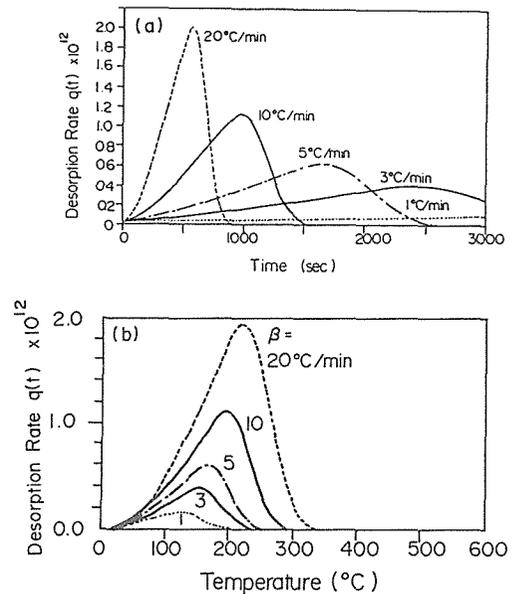


図7 昇温速度と拡散の脱離スペクトルの例
 $C_0 = 1 \times 10^{16}$ 個/cm³,
 $d = 0.1$ cm
 $D_0 = 0.11$ cm²/s, $U = 0.4245$ eV
 (a) 脱離率と時間の関係
 (b) 脱離率と温度の関係 (TDS スペクトル)

脱離スペクトルである。図に示すように U が 10% 変化しただけで、拡散による脱離のスペクトルが大きく変わることがわかる。図 7 は試料の厚さを 1 mm とし、 β を 20°C/min から 1°C/min まで変化させた場合のスペクトルである。a 図に示すように、 β が小さくなるにともない脱離率が減少し、最大脱離率となる時間も遅くなるのが分かる。これを温度と脱離率の関数で表わすと、b 図のような昇温脱離スペクトルとなる。 β が大きくなるとともに脱離のピーク温度が高温側にシフトし、 β によらず左右非対称のスペクトルとなる。表面律速脱離反応と同じように $\ln T_p^2/\beta$ と $1/T_p$ で整理すると、図 8 のようなよい直線性を示した。直線の勾配から活性化エネルギーを求めると、 38.6 ± 1.0 kJ/mol となり、この値は試料の厚さを 0.5 mm と変えてもほぼ同じであった。この値は数値解析

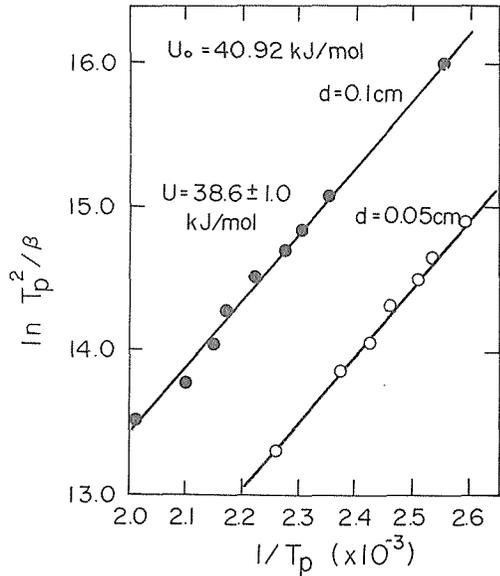


図 8 $\ln T_p^2/\beta$ と $1/T_p$ の関係

で仮定した拡散の活性化エネルギーの 40.92 kJ/mol (0.424 eV) にほぼ一致する。これより拡散の活性化エネルギーは拡散律速による昇温脱離スペクトルから容易に求められることが分かった。図 9 は β を一定にし (10°C/min)、固体内の水素濃度を変化させた時の数値解析による拡散の脱離スペクトルである。濃度を変えてもピーク温度は同じで、左右非対称のスペクトルとなり、図 3-a の 1 次の表面脱離反応の傾向に一致することが分かる。これは数値解析をするにあたり、拡散律速による脱離反応では、表面での水素原子の再結合の活性化エネルギーが拡散の活性化エネルギーに比べて無視できるものと考えているためである。

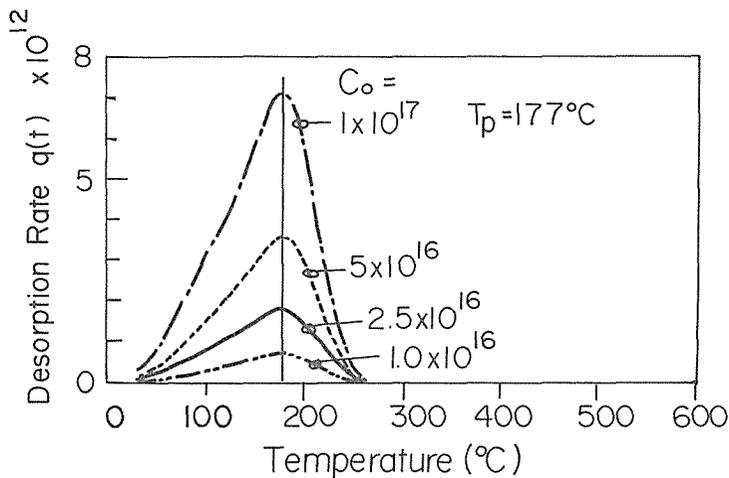


図 9 初期濃度と拡散脱離スペクトル

$$D = 0.11 \text{ (cm}^2\text{/s) exp} [-40.92 \text{ kJ/mol} / kT]$$

$$\beta = 6 \text{ }^\circ\text{C/min} \quad d = 0.1 \text{ cm}$$

いま、図9のピーク温度から(9-b)式を用いて脱離の活性化エネルギーを求めると、129.9kJ/molとなった。これは β を変化させた図8より求めた活性化エネルギーに比べて3倍ほど大きい。図3-aの1次の表面脱離では約10%程度の誤差でこれらの活性化エネルギーが一致するのに対して、拡散脱離の場合は β を変化させて求めた活性化エネルギーと、 ν_1 を仮定し1つの脱離スペクトルのピーク温度から求めた活性化エネルギーに大きな差が生ずるのが特徴である。この差は拡散律速に表面反応定数 ν_1 を $1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ としてそのまま用いていることによるものと考えられる。拡散の活性化エネルギーを1次の脱離反応と一致させるためには、 ν_1 を 150s^{-1} 程度にする必要がある。これは表面脱離反応と考えると τ_0 が非常に長く 7×10^{-3} 秒程度となり、きわめて水素の運動が自由であることになる¹⁹⁾。拡散律速による脱離の場合も、 d が非常に薄くなるほど表面のみの1次の脱離反応と同じことになり、 ν_1 の値も $1 \times 10^{13} \text{s}^{-1}$ に近づくものと考えられる。図10は厚さを1mmと0.5mmとした場合の昇温速度とピーク温度の関係(a図)と、最大脱離率 Q_{max} の関係(b図)を示したものである。図から分かるように厚さが変化すると、ピーク温度が大きく変わることから、1つの脱離スペクトルから拡散の活性化エネルギーを求めることが不可能なことが分かる。 Q_{max} は試料の厚さによって異なるが、昇温速度に対してほぼ直線的に変化するが、高い β と低い β でわずかに直線からはずれるが、この傾向は d によって変化しない。

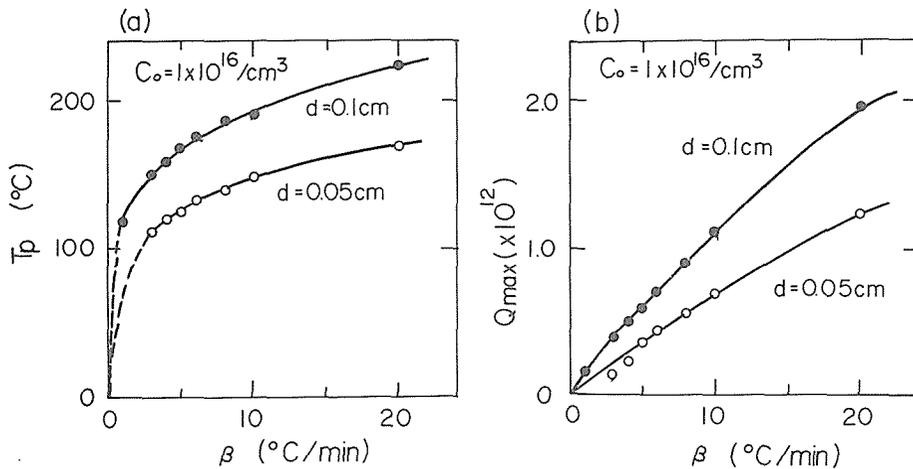


図10 昇温速度によるピーク温度と最大脱離率
 $D=0.11 \text{ (cm}^2/\text{s) exp} [-40.92 \text{ kJ/mol}/kT]$

以上の結果より、拡散の活性化エネルギーを昇温脱離法によって求めるためには、昇温速度を変化させて測定した拡散律速脱離スペクトルから、 $\ln(T_p^2/\beta)$ と $1/T_p$ の関係を求めて、その直線の勾配から求めることができることが分かった。また、この方法では試料の厚さが一定であれば、拡散の活性化エネルギーを求めることができる。また、脱離のスペクトルは1次の表面脱離スペクトルと類似しているが、反応定数 ν_1 の値が大きく異なることが特徴である。

さらに拡散定数 D を求めるためには、活性化エネルギーとともに振動数項 D_0 も求める必要がある。これは実測した昇温脱離スペクトルから U を求め、その後適当な D_0 の値を導入して数値解析する必要がある。

5. アルミニウム中の水素の昇温脱離スペクトルと拡散の活性化エネルギー

アルミニウム中の水素の拡散の活性化エネルギーを昇温脱離法によって求めることを試みた。試料は 99.99% の純アルミニウム (1001Al) の平板を用いた。試料の形状は $12 \times 12 \times 0.5$ mm で、表面をアルミナパウダーで鏡面研磨しエタノールで洗浄した。また、試料表面の酸化物を少なくするためにエタノール洗浄後、すみやかに昇温脱離装置内に挿入し大気暴露時間を短くした。試料の加熱はタンタル製のホルダーにより傍熱加熱法により行い、 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ から $10^\circ\text{C}/\text{min}$ まで昇温速度を変化させて 550°C まで加熱した。脱離した水素は四重極質量分析計で測定した。測定した TDS スペクトルを図 11 に示す。水素の脱離スペクトルは低温側にショルダーを持つ脱離スペクトルが得られた。この脱離スペクトルの形状は、ピーク温度に対して左右非対称であることが分かる。前節までの数値解析から、拡散による水素の昇温脱離スペクトルは左右非対称となることから、このスペクトルは内部から拡散する水素の脱離によるものと考えられる。そこでピーク温度 T_p と昇温速度 β で整理すると、図 13 の a のようにほぼ直線となった。この勾配より拡散の活性化エネルギー U は約 51 ± 5 kJ/mol となった。この値は数値解析に用いた Eichnauer の 40.92 kJ/mol に近く、また、水素の拡散の活性化エネルギーとして最も報告値の多い 42 から 59 kJ/mol の値の中に入る事が分かった³¹⁾。

図 12 は昇温速度 β を $6^\circ\text{C}/\text{min}$ とした時の実測した脱離スペクトルと、拡散の活性化エネルギー U を 51 ± 5 kJ/mol とし、振動数項を変化させた数値解析した拡散脱離スペクトルである。縦軸は規格化してある。ピーク温度 (435°C) が一致するように適当な振動数項を入れて計算した。いづれも数値解析スペクトルのほうが半値幅が大きいのが、形状はほぼ一致している。これより拡散の振動数項は活性化エネルギーによって異なるが、ほぼ $0.5 \sim 3.5 \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。振動数項を含めた拡散式は、Mastuo らの水素の拡散定数⁴⁵⁾ および Nakashima らの三重水素の拡散

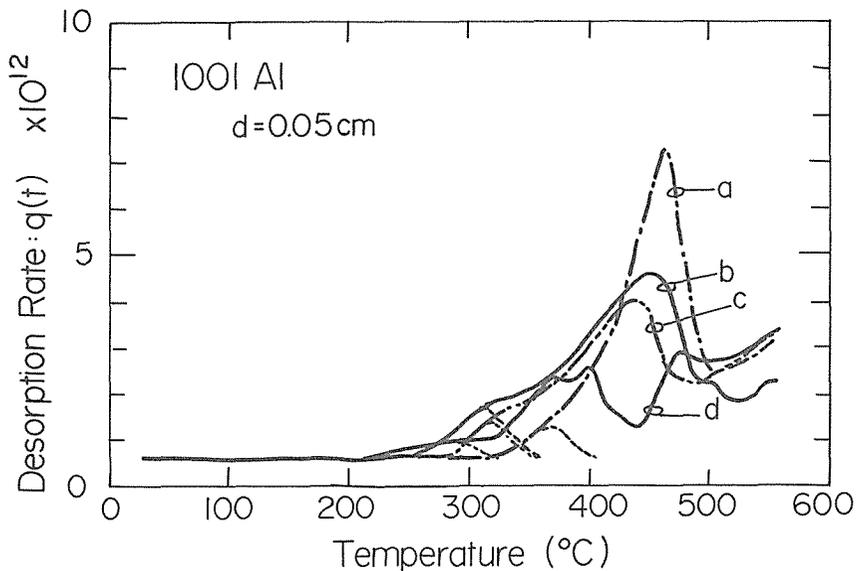


図11 1001 アルミニウムの TDS スペクトル (試料の厚さ = 0.5 mm)

a ; $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, b ; $\beta = 8^\circ\text{C}/\text{min}$,
c ; $\beta = 6^\circ\text{C}/\text{min}$, d ; $\beta = 4^\circ\text{C}/\text{min}$

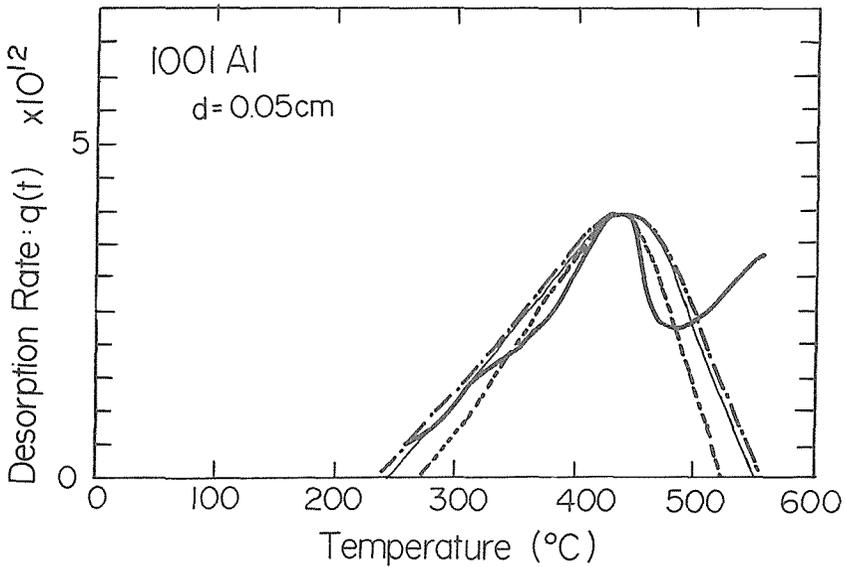


図12 1001 アルミニウムの拡散脱離スペクトル (昇温速度 = 6°C/min)

— ; 実測値 ····· ; $U=56$ kJ/mol, $D_0=3.50 \times 10^{-3}$ cm²/s
 - · - · - ; $U=46$ kJ/mol, $D_0=0.50 \times 10^{-3}$ cm²/s
 - - - - ; $U=51$ kJ/mol, $D_0=1.35 \times 10^{-3}$ cm²/s

定数⁴⁶⁾に近い。また渡辺らの活性化エネルギーと振動数項の補償効果で整理すると他の報告値とほぼ一致した³¹⁾。

高温側の大きなスペクトルを拡散による脱離として、低温側のショルダーのピーク分離を行った。ピーク分離に際しては昇温速度によってピークの半値幅が多少に変化するが(図7参照)、ピーク温度に対して左右非対称になるようなスムーズ曲線を描いて求めた。図11中にピーク分離の結果を点線で示す。いずれの昇温速度でもほぼ左右対称のブロードな脱離スペクトルとなった。スペクトルの形状から考えると、表面律速の2次の脱離反応によるものと考えられる。(図3-b参照)そこで、このピーク温度を(10-d)式で整理すると図13の(b)となった。データにばらつきがあるが、これは脱離量が少ないためバックグラウンドの影響が大きくなったためと考えられる。この直線の勾配から脱離の活性化エネルギーを求めると、 21 ± 2

kJ/molとなり拡散の活性化エネルギーよりも小さいことが分かった。これら活性化エネルギーの値から、アルミニウムから脱離する水素は、まず表面に化学吸着した水素原子が表面拡散により他の水素原子と再結合する2次の表面反応によって水素分子となって表面から脱離し、その後

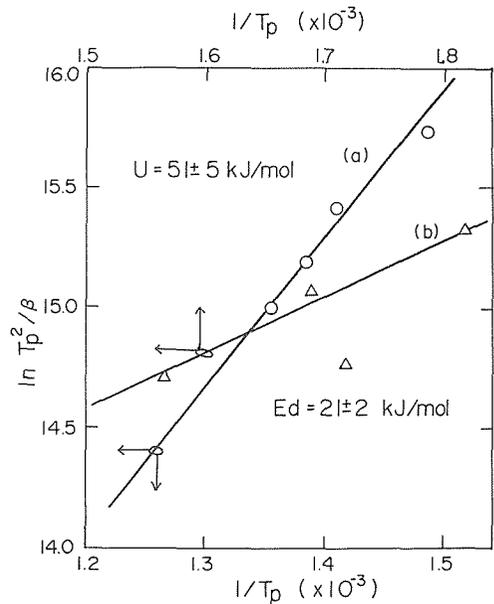


図13 $\ln T_p^2/\beta$ と $1/T_p$ の関係
 (a) 拡散脱離 (b) 表面脱離

内部から拡散してきた水素が脱離する。図 11 の脱離スペクトルより、水素の排気速度と四重極質量分析計の感度を測定しておけば、(6) 式より水素の脱離量を求めることができる。550°Cまでの脱離積算量は、昇温速度によらずほぼ、 $2.0 \pm 0.3 \times 10^{16}$ 個となり、単位体積あたり水素は $2.78 \pm 0.4 \times 10^{16}$ 個/cm³ となった。アルミニウム中の水素の固溶濃度はアルミニウムの種類によって異なるが、約 0.08~1.0 ml/100 g で^{28),44)}、体積あたりの水素の個数に換算すると約 5.4×10^{16} 個~ 6.7×10^{17} 個/cm³ となる。本研究での測定結果がこれらの値に比べると少し小さいが、温度範囲が 550°Cまでの積算値で、減衰部分の放出量が含まれていないことによるものと考えられる。昇温脱離法で精度の良い活性化エネルギーを求めるためには、少なくとも 1 桁以上の範囲で β を変化させる必要がある。また、アルミニウム表面には必ず酸化層が存在することが知られている⁴⁰⁾⁻⁴²⁾。このような状態の試料では、水素の拡散の活性化エネルギーが酸化層とバルクでは異なることが考えられる。一般的に酸化層はち密ではないことから、拡散の活性化エネルギーが小さくなるものと考えられる。図 14 は一度 550°Cで加熱脱ガスした 1001Al を 5 日間大気暴露し、表面に酸化層をつくった試料と鏡面研磨した試料の昇温脱離スペクトルを比較したものである。低温側にショルダーを持つ脱離スペクトルが存在する点と、そのピーク分離による低温側のショルダー部分のピーク形状が左右対称である点では両試料とも一致する。しかし、大気暴露した試料では高温側に二つのピークが存在していることが分かる。二つのピークの内高温側のピーク温度が鏡面研磨の拡散による脱離ピークとほぼ一致することから、低温側で脱離する水素は酸化層からの拡散脱離によるものと考えられる。1050Al 試料で同様の昇温脱離実験を行った場合でも、図 14 のように低温側と高温側に二つのピークが出現し、それぞれの昇温速度とピーク温度には再現性がなかった。そのため $\ln(T_p^2/\beta)$ と $1/T_p$ の関係を求めると直線にならなかった。しかし、表面処理と大気暴露時間が同じである同一バッチの試料で整理すると直線となり、約 10%の範囲で活性化エネルギーが一致した⁴³⁾。これらの結果から、アルミニウムの表面酸化層の状態が脱離スペクトルに大きな影響を及ぼすことが分かった。

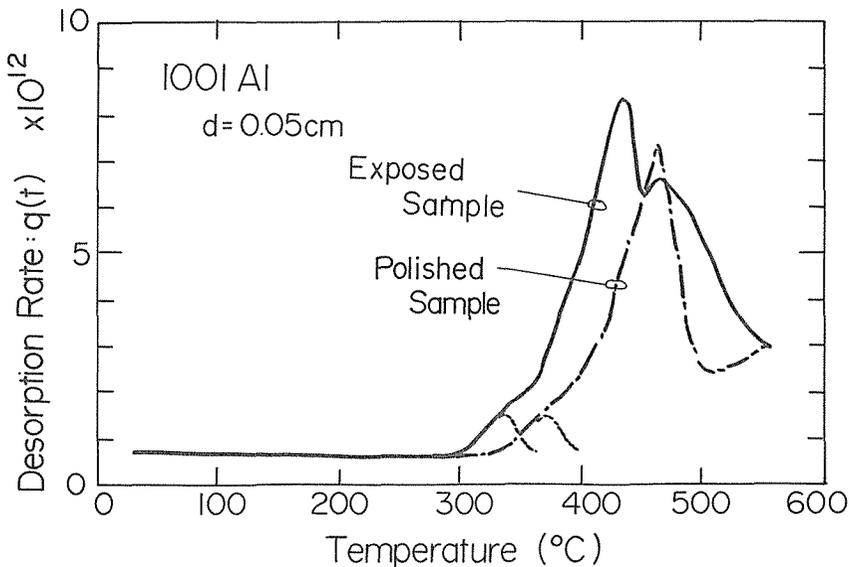


図14 表面状態の違いによる1001アルミニウムの TDS スペクトル
試料の厚さ0.5mm, $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$

拡散律速反応による脱離は、さらに次にあげるような様々な要因も脱離スペクトルに影響を及ぼすことが考えられる。①固体表面の状態によって拡散速度が異なる。例えば酸化層の密度が異なると脱離スペクトルも変化することが考えられる³⁴⁾。②温度領域によっては(15)式のような一つの式で D が表わされず、 U や D_0 が異なる場合があること²⁹⁾、③固体内部に存在する拡散原子自体の U に幅がある場合^{35,36)}などが考えられる。これらの要因の全ては図6、図7からも分かるように脱離のピーク温度に大きな影響を与える。同様なことは表面反応脱離の場合にも考えられる³⁷⁾。また、 d がきわめて薄く、 U が小さい場合は温度領域によっては表面反応の脱離による $q(t)$ の中に拡散による脱離を含むこともありえる。さらに拡散の場合は、拡散原子のデトラッピングが律速の場合もある^{38,39)}。このような場合の昇温脱離スペクトルはさらに複雑なものとなると考えられる。

6. 結 論

固体表面と気体との吸着・脱離現象を究明する手段として用いられている昇温脱離法を、拡散による脱離現象に適用することを試みた。また、純アルミニウム材料の昇温脱離スペクトルから拡散の活性化エネルギーを測定した結果、以下のことが分かった。

- (1) アルミニウム中の水素の拡散定数を仮定し、その拡散律速反応による水素の昇温脱離スペクトルを、活性化エネルギー、試料の厚さ、昇温速度を変化させて数値解析した。その結果、昇温脱離スペクトルのピーク温度は、これらの要因で大きく変化することが分かった。
- (2) 拡散による脱離の数値解析スペクトルはピーク温度に対して左右非対称で、初期濃度によらずピーク温度が同じで、1次の表面脱離反応の描くスペクトル形状と一致する。
- (3) 試料の厚さを一定として、昇温速度とピーク温度を $\ln T_p^2/\beta$ と $1/T_p$ で整理すると良い直線関係が得られ、この直線の勾配より求めた拡散の活性化エネルギーと数値解析に用いた活性化エネルギーが一致した。
- (4) この活性化エネルギーは試料の厚さを変えても同じであることから、昇温脱離法でも表面反応律速の式と同じ式を用いて、活性化エネルギーを求められることが分かった。
- (5) 1001純アルミニウムの試料を用いて、昇温脱離法によって拡散の活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーは 50 ± 5 kJ/molとなり、他の方法で求められた拡散の活性化エネルギーとほぼ同じ程度の値となった。
- (6) 拡散定数の振動数項は活性化エネルギーによって異なるが、ほぼ $(0.5 \sim 3.5) \times 10^{-3} \text{cm}^2/\text{s}$ となった。
- (7) 550°Cまでの水素の積算放出量は、昇温速度によらず $2.8 \pm 0.4 \times 10^{16}$ 個/cm³となった。この値は他の方法で求めた水素含有量と同程度であった。
- (8) 昇温脱離スペクトルは試料表面の酸化状態に大きく影響される。
- (9) 再現性の良いデータを得るためには、表面処理状態および測定に至る試料の保存状態を制御する必要があることが分かった。

以上の結果から、昇温脱離法は固体表面からの気体の脱離反応にとどまらず、拡散反応律速による脱離も同時に測定できることが分かった。また、昇温速度を変化させた時の脱離のピーク温度から、表面脱離および拡散反応脱離の活性化エネルギーを容易に求めることが出来ることから、総合的な気体の脱離挙動を評価できる有効な手段であると考えられる。

謝 辞

この研究は財団法人軽金属協会の助成によって行われたものである。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 上田新次郎, 石川雄一, 蒲原秀明; 真空 31 (1988) 863
- 2) 大島忠平; 真空 31 (1988) 976
- 3) 石丸 肇; 真空 31 (1988) 979
- 4) J. R. Chen, K. Narusima and H. Ishimaru; J. Vac. Sci. Technol. A3 (1985) 2188
- 5) R. Samuel; Vacuum 20 (1970) 295
- 6) W. Thompson and S. Hanrahan; J. Vac. Sci. Technol. 14 (1977) 643
- 7) 古瀬宗雄, 石川雄一, 上田新次郎, 蒲原秀明; 真空 31 (1988) 315
- 8) A. G. Mathewson, J. P. Bacher, K. Booth, R. S. Calder *et. al.*; J. Vac. Sci. Technol. A 7 (1988) 77
- 9) 成島勝也, 石丸 肇; 真空 25 (1982) 172, 26 (1983) 353, 29 (1986) 280
- 10) 石川雄一, 尾高憲二, 古瀬宗雄; 真空 29 (1986) 284, 29 (1986) 289, 32 (1989) 444
- 11) H. Hirano and N. Yoshimura; J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 2526
- 12) H. J. Halama and J. C. Herrera; J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 463
- 13) G. Moraw; Vacuum 24 (1974) 125
- 14) P. A. Redhead; Vacuum 12 (1962) 203
- 15) G. Carter; Vacuum 12 (1962) 245
- 16) J. J. Stephan, V. Ponc and W. M. H. Sachtler; Surface Sci. 47 (1975) 403
- 17) D. A. King; Surface Sci. 47 (1975) 384
- 18) G. Carter, D. G. Armour and P. Baily; Vacuum 34 (1984) 801
- 19) 熊谷寛夫, 富永五郎, 辻 泰, 堀越源一; 『真空の物理と応用』 3章 裳華房 (1986)
- 20) P. A. Redhead; Trans. Farad. Soc. 57 (1961) 641
- 21) 川崎弘司; 表面 11 (1973) 100
- 22) G. Ehrich; Adv. in Catalysis 14 (1963) 255
- 23) 福田 伸; 学位論文 (1986)
- 24) G. C. Carter, B. J. Evans and G. Farell; Vacuum 25 (1975) 197
- 25) S. E. Donnelly and D. G. Armour; Vacuum 27 (1977)
- 26) 辻 泰; 『真空技術』 4章 共立出版 (1985)
- 27) C. E. Ransley, D. E. J. Talbot; Z. Metallkunde 46 (1955) 328
- 28) 今林 守; 軽金属 23 (1973) 38
- 29) L. A. Girifalco, 北田正弘訳; 『入門結晶中の原子の拡散』 共立出版 (1975)
- 30) W. Eichenauer and A. Pebler; Z. Metallkunde 48 (1957) 373
- 31) K. Watanabe, K. Ashida and M. Sonobe; J. Nucl. Mater. 173 (1990) 294
- 32) P. G. Showmon, 笹木和雄・北澤宏一共訳; 『固体内の拡散』 コロナ社 (1977)
- 33) Y. Kato, T. Kitamura, E. Isoyama and M. Hasegawa; J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 3111
- 34) 成島勝也, 石丸 肇; 真空 27 (1984) 457
- 35) S. E. Donnelly, D. C. Ingram, R. P. Webb and D. G. Armour; Vacuum 29 (1979) 303
- 36) G. Carter, P. Baily and D. G. Armour; Vacuum 34 (1984) 797
- 37) G. C. Carter, B. J. Evans and G. Farell; Vacuum 25 (1975) 197
- 38) S. E. Donnelly and D. G. Ingram; Vacuum 28 (1968) 171
- 39) 堀越源一, 水野 元; 真空 26 (1983) 350
- 40) 広畑優子, 橋場正男, 日野友明, 山科俊郎; 北大研究報告 158 (1992)
- 41) 多井 勉, 室尾洋二, 今野 取; 真空 33 (1990) 514
- 42) 加藤 豊, 磯山永三, 長谷川 実; 軽金属 38 (1988) 462

- 43) 藤元 哲, 広畑優子, 日野友明, 山科俊郎; 真空 34 (1991) 154
- 44) J. L. Brandt and C. N. Cochran; J. Metals 8 (1956) 1672
- 45) S. Mastuo and T. Hirata; J. Jpn. Inst. Met. 31 (1967) 590
- 46) M. Nakashima, Y. Aratono and E. Tachikawa; J. Nucl>mater. 98 (1981) 27