耐強酸-耐強アルカリ性を有する $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 薄膜の 低圧 MOCVD による合成

天 野 浩 平[†] 杉 本 克 久^{*}

J. Japan Inst. Metals, Vol. 56, No. 10 (1992), pp. 1192-1199

Strong Acid- and Alkali-Resistant $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ Films Prepared by Low Pressure MOCVD

Kohei Amano and Katsuhisa Sugimoto

Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai

In order to obtain composite oxide films with corrosion resistances against both aqua regia and concentrated NaOH solutions, $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ films were formed on Pt and Si substrates by low pressure CVD techniques using tantalum pentamethoxide ($\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$), zirconium-tetra-isopropoxide ($\text{Zr}(\text{O-i-C}_3\text{H}_7)_4$) and oxygen. The films obtained were composed of composite oxides of which the indepth composition was uniform. The changes in the corrosion resistance of the films were investigated as a function of film composition. The corrosion resistance of the films in aqua regia increased with increasing Ta(V) cation ratio but that in a 10.0 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH solution increased with increasing Zr(IV) cation ratio. The highest corrosion resistance against both aqua regia and 10.0 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH solutions was obtained at the Ta(V) cation ratios between 0.3 and 0.5. The films with such composition have fine and uniform structures.

(Received May 1, 1992)

Keywords: $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ films, composite oxide films, corrosion resistance, tantalum pentamethoxide, zirconium-tetra-isopropoxide

I. 緒 言

Ta, Zr 等のバルブ金属は、表面に薄い酸化皮膜を形成し高い耐食性を示す。Ta の酸化皮膜である Ta_2O_5 は酸化性酸溶液に対し、また Zr の酸化皮膜である ZrO_2 はアルカリ溶液に対して優れた耐食性を有し、これらは有望な防食コーティング材料⁽¹⁾⁻⁽⁸⁾と考えられている。もしも、Ta と Zr の酸化皮膜を複合化することができれば、酸化性酸溶液およびアルカリ溶液の両方に対する耐食性を併せ持つ防食コーティングが得られる可能性がある。

Ta_2O_5 薄膜や ZrO_2 薄膜の人工的形成には、CVD 法⁽⁶⁾⁻⁽²⁴⁾、スパッタリング法⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾、真空蒸着法⁽²⁷⁾、陽極酸化法⁽²⁸⁾、イオンプレーティング法⁽²⁹⁾、溶射法⁽³⁰⁾、ゾル・ゲル⁽³¹⁾法等が用いられている。しかし防食コーティングには、複雑な形状を均一に被覆した欠陥の少ない薄膜が求められることから、これらの方法の中で CVD 法が目的に適しているように考えられる。

既に著者らは、CVD で形成した Ta_2O_5 薄膜の形成条件と耐食性、組織、および結晶構造との関係を調べており、673 K で形成した Ta_2O_5 薄膜は 6 $\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ HCl 溶液お

よび緩衝フッ酸溶液に対し優れた耐食性を示すことを報告している⁽⁶⁾。 Ta_2O_5 薄膜に Cr_2O_3 薄膜および Al_2O_3 薄膜を組合せた多層薄膜コーティングも優れた防食性を持つことも示した⁽⁷⁾。また、CVD で形成した ZrO_2 薄膜の形成温度と耐食性、組織、および結晶構造との関係も調べており、573 K 以上で形成した ZrO_2 薄膜は単斜晶に結晶化すること、結晶化により酸およびアルカリ溶液に対する耐食性が著しく向上することを報告している⁽⁸⁾。他の研究者らも $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の組織や電気的、光学および化学的性質を調べている⁽³²⁾⁻⁽³⁴⁾。しかし、 Ta_2O_5 と ZrO_2 との複合酸化物薄膜の合成を試みた研究はまだ報告されていない。そこで、本研究は、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物薄膜の合成とその薄膜の組成と耐食性との関係を調べることを目的とした。

CVD 法による Ta_2O_5 薄膜および ZrO_2 薄膜の形成には、原料としてそれぞれ TaCl_5 ⁽⁹⁾ や ZrCl_4 ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ などの塩化物や各種の有機金属化合物⁽¹²⁾⁻⁽²⁴⁾が用いられている。しかし、塩化物は形成温度が 973~1273 K と高く基板材料の種類が制限されるため、防食コーティング形成には適した原料とは言えない。これに対し、500~700 K 程度の低い温度で成膜可能な有機金属化合物は防食コーティング形成

* 東北大学工学部金属工学科

† 東北大学大学院生、現在：マツダ(株)

の原料として有望である⁽³⁵⁾。CVD 原料用の有機金属化合物には各種のアセチルアセトナート^{(12)(15)–(18)(24)}やアルコキシド^{(13)(14)(19)–(23)}があるが、融点や蒸気圧のデータ⁽²⁴⁾⁽³⁶⁾が既に求められているアルコキシドが CVD 法には適していると考えられる。

本研究では、融点が低くかつ蒸気圧が十分に高いペンタメトキシタンタル($\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$)およびテトライソプロポキシジルコニウム($\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$)を原料とし、低圧 CVD 法により $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物薄膜を合成することを試みた。そして、酸化性酸および強アルカリ溶液中での耐食性と薄膜の組成および組織との関係を調べた。

II. 実験方法

1. $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 薄膜の作製

Fig. 1 に本研究で用いた低圧 CVD 装置の概略を示す。また、Table 1 に薄膜形成条件をまとめて示した。原料のペンタメトキシタンタル(高純度化学研究所製、純度 99.999%)およびテトライソプロポキシジルコニウム(高純度化学研究所製、純度 99.99%)を別々の気化器に入れ、これらをオイルバス中でそれぞれ 413 K および 443 K に保ち溶融させた。それぞれの原料に予熱した N_2 キャリアガスを通してバブリングし、原料ガスを得た。これらの原料ガスと O_2 反応ガスとを混合セルに導き、ここで混合した。この混合ガスを反応セルに導入し、基板上で反応させて薄膜を形成させた。それぞれの原料に導入する N_2 キャリアガス流量および O_2 反応ガス流量は Table 1 に示して

ある。複合酸化物薄膜の組成は、原料に導入する N_2 キャリアガス流量を変えることで制御した。実験中の反応セル内の圧力は導入するガス流量によって変化するが、266.6~1333 Pa の範囲にあった。膜厚および組成は均一な薄膜を得るために、基板ホルダーにアルミニウムの覆いかぶせた。覆いにはガス導入側および排気側にスリットを設け、均一なガス流れが得られるように工夫した。

薄膜作製用の基板としては、エリプソメトリー測定用および浸漬腐食試験用には多結晶 Pt 板(25 mm×15 mm×0.5 mm)および単結晶 Si(100)(25 mm×15 mm×0.5 mm)を、X 線光電子分光(XPS)測定用には多結晶 Pt 板(4 mm×4 mm×0.5 mm)を用いた。また、電子回折および透過電子顕微鏡(TEM)観察用には NaCl 単結晶劈開面を用いた。薄膜の形成は、基板温度 523 K, 623 K および 723 K で行った。

2. エリプソメトリー解析

作製した薄膜の膜厚は、エリプソメトリー測定によって求めた。測定には、回転アナライザー式自動エリプソメータ(当研究室製)を用いた。光源には超高圧水銀ランプを用い、干渉フィルターで波長 546.1 nm の単色光にした。この単色光を入射角 60.00° で試料表面に入射し、相対的位相差 Δ と振幅反射係数比 $\tan \Psi$ を測定した。次に、エリプソメトリーに関する Drude の方程式を解くことにより、種々の光学定数を有する薄膜の成長に対応する理論的 $\Delta\text{-}\Psi$ 曲線を計算した⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。そして、これらの理論曲線と実測値とのコンピュータフィッティングによって薄膜の光学定数と膜厚を決定した⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。

3. XPS 分析

形成した薄膜の組成の分析には XPS(島津製作所製 ESCA 750)を用いた。XPS のイオン化源には $\text{MgK}\alpha$ 線を用い、測定は動作真空度 2.7×10^{-5} Pa、加速電圧 5 kV、アノード電流 30 mA で行った。薄膜の組成の定量分析は、検量線法で行った。検量線の作製には、粉末 $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (高純度化学研究所製、99.9%)と粉末 ZrO_2 (関東化学製、>99.0%)を用いた。これらの粉末をデシケータ中で乾燥した後、乳鉢で混合した。この混合粉末を圧縮成形した後、473 K, 7.98 Pa で 43.2 ks 真空脱水して XPS 用試料⁽³⁹⁾とした。Fig. 2 に XPS スペクトルから求めた $\text{Ta } 4f_{7/2-5/2}$ ピークに対する $\text{Zr } 3d_{5/2-3/2}$ ピークの面積比と混合粉末の Ta 原子数に対する Zr 原子数の比の関係を示す。スペクトルのピーク面積は直線バックグラウンドを

Fig. 1 Schematic of low pressure CVD apparatus using metalorganic vapor source.

Table 1 Conditions for $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ film deposition.

Reactant gas source	Reactant gas source temperature/K	N_2 flow rate/ $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$	O_2 flow rate/ $\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$
$\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$	413	$0.83 \times 10^{-6} \sim 3.32 \times 10^{-6}$	$1.67 \times 10^{-6} \sim 16.70 \times 10^{-6}$
$\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$	443	$1.67 \times 10^{-6} \sim 16.70 \times 10^{-6}$

Fig. 2 Relationship between peak area ratio I_{Ta4f} / I_{Zr3d} and atomic ratio Ta/Zr.

引いて求めた。ピーク面積比と原子数比の間には非常に良い直線関係が認められ、この直線を検量線として用いた。この直線の傾きは0.516であるので、任意の薄膜について測定したXPSのTa 4f_{7/2-5/2}およびZr 3d_{5/2-3/2}スペクトルのピーク面積から、その薄膜のTa(V)カチオン分率 X_{Ta} を式(1)によって求めることができる。

$$X_{Ta} = 1 / \{1 + 0.516(I_{Zr3d} / I_{Ta4f})\} \quad (1)$$

ここで、 I_{Ta4f} はTa 4f_{7/2-5/2}のピーク面積、そして I_{Zr3d} はZr 3d_{5/2-3/2}のピーク面積である。

4. TEM 観察

薄膜の組織および結晶構造の解析は、TEM 観察および

電子回折で行った。TEM および電子回折には200 kV 電子顕微鏡(日本電子製 JEM-200B)を使用した。TEM 観察用試料は、薄膜を形成したNaCl単結晶劈開面をH₂Oに溶解させ、遊離した薄膜を採取して作った。

5. 薄膜の溶解速度の測定

Ta₂O₅-ZrO₂ 薄膜のアルカリ溶液および酸化性酸溶液に対する耐食性を評価するため、恒温槽中で298 Kに保った10.0 kmol・m⁻³ NaOH 溶液および王水(HNO₃: HCl = 1: 3)中での溶解速度を調べた。薄膜の溶解速度は、各溶液中に一定時間浸漬した後の膜厚をエリプソメータで測定して求めた。

III. 結果および考察

1. Ta₂O₅-ZrO₂ 薄膜の組成のXPS 分析

CVD で作製したTa₂O₅-ZrO₂ 薄膜のTa 4f_{7/2-5/2}, Zr 3d_{5/2-3/2} およびO 1s スペクトルをFig. 3(a)-(c)に示す。図には参照試料として用いたβ-Ta₂O₅のTa 4f_{7/2-5/2} およびO 1s スペクトルおよび粉末ZrO₂のZr 3d_{5/2-3/2} およびO 1s スペクトルも示した。各スペクトルのピークはC 1s スペクトルのピーク位置を285.0 eVとして補正した。Fig. 3(a)のTa 4f_{7/2-5/2} スペクトルをみると、薄膜のTa 4f_{7/2-5/2} ピーク位置はすべて26.35 eVでありβ-Ta₂O₅粉末のTa 4f_{7/2} ピークの位置である25.95 eVとほぼ一致している。すなわち、薄膜中のTaの原子価は5価であり、薄膜中のTa量が変化してもTaの酸化状態には変化

Fig. 3 Ta 4f, Zr 3d and O 1s spectra of CVD films.

Fig. 4 Relationship between rate of Ta 4f or Zr 3d peak area and sputtering time for film with Ta(V) cation ratio $X_{\text{Ta}}=0.47$.

は認められない。Fig. 3(b)の $\text{Zr } 3d_{5/2-3/2}$ スペクトルについても同様であり、薄膜の $\text{Zr } 3d_{5/2}$ ピーク位置 182.50 eV は ZrO_2 粉末のその 182.00 eV とほとんど一致している。すなわち、いずれの組成の薄膜においても Zr は 4 価として存在している。Fig. 3(c)の $\text{O } 1s$ スペクトルについては、いずれの薄膜についても Ta_2O_5 粉末、 ZrO_2 粉末の $\text{O } 1s$ ピークとはほぼ同じ 530.65 eV にピークが認められる。したがって、薄膜中の O は M-O 結合状態で存在していると考えられる。

作製した $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 薄膜の深さ方向の組成変化を知るために、XPS 装置内で薄膜をスパッタリングにより薄くしながら XPS スペクトルを測定した。Fig. 4 はその 1 例として、Ta(V) カチオン分率 $X_{\text{Ta}}=0.47$ の薄膜について、Ta $4f_{7/2-5/2}$ スペクトルと Zr $3d_{5/2-3/2}$ スペクトルの面積割合のスパッタ時間による変化を示す。スパッタ時間が増加してもそれぞれのスペクトルの面積割合には大きな変化はみられず、薄膜の深さ方向の Ta(V) と Zr(IV) の存在割合がほぼ一定であることが分かる。スパッタ後の膜厚測定から、このときのスパッタ速度は約 $0.1 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ であった。他の組成の薄膜についても、Fig. 4 とほとんど同じ結果が得られた。

2. $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 薄膜の TEM 観察および電子回折

723 K で形成した組成の異なる薄膜の TEM 写真および電子回折像を Fig. 5(a)-(e) に示す。NaCl 単結晶劈開面上および Pt 基板上に同時に厚さ約 80 nm の薄膜を形成させた後、Pt 基板上の薄膜は XPS で定量分析を行った。一方、NaCl 単結晶上の薄膜は NaCl 単結晶を蒸留水中に浸漬して溶解させ、溶け残った薄膜を採取してこれを TEM 観察

および電子回折測定を行った。

ZrO_2 薄膜(Fig. 5(a))の TEM 写真をみると、粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 位の結晶粒で構成された比較的粗い組織になっている。電子回折像から単斜晶に結晶化していることが分かる。しかし、Ta(V) カチオン分率 0.184 の薄膜(Fig. 5(b))では、組織は粒状であるが各粒は微細になる。電子回折像の回折強度も弱く、結晶化の程度も低くなっている。Ta(V) カチオン分率 0.467 の薄膜(Fig. 5(c))になると、組織は非常に均質かつ緻密で、電子回折像からアモルファス薄膜化していることが分かる。しかし、Ta(V) カチオン分率がこれ以上大きくなると組織は再び粗大になってくる。例えば、Ta(V) カチオン分率 0.854 の薄膜(Fig. 5(d))では、 $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の大きさの成長した粒が分散した不均質な組織となる。電子回折像によれば、このような組織となっても薄膜はアモルファスである。分散した粒の組成および成因については今のところ不明である。しかし、このような組織になると、薄膜は基板から剥離しやすくなる。 Ta_2O_5 薄膜(Fig. 5(e))では、細かい粒が流れ模様を作っており、比較的不均質な組織になっている。この薄膜もアモルファスである。このように、 $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 薄膜は Ta(V) カチオン分率の違いに応じて組織に大きな変化が認められる。

3. $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 薄膜の耐食性と組成の関係

各温度で形成した組成の異なる $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物薄膜の $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液および王水中での溶解過程をエリプソメトリーで解析した。 $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液中での試験には Pt 基板上に形成した薄膜を、また、王水中での試験には Si(100) 基板上に形成した薄膜を用いた。これらの溶液に薄膜を浸漬して、時間の経過に伴う膜厚減少量をエリプソメータで測定して溶解速度を求めた。

Fig. 6 に 723 K で形成した Ta(V) カチオン分率 0.90 の薄膜を $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液中に浸漬した場合の実測エリプソメータ値 (Δ, Ψ) の時間的変化と、それに最も良く合致する理論的 $\Delta\text{-}\Psi$ 曲線を示す。浸漬前の実測エリプソメータ値は光学定数 $N_2=2.00-0.00i$ (曲線 A) に乗っている。しかし、浸漬時間の増加に伴い実測エリプソメータ値は光学定数が小さくなる方向に移動し、浸漬時間 18 ks から 72 ks では $N_2=1.90-0.00i$ の理論曲線 (曲線 B) に移行する。しかし、144 ks から 216 ks では再び光学定数の大きい理論曲線 (曲線 A) に乗るようになる。さらに浸漬時間が増加すると、実測エリプソメータ値は曲線 A から僅かにはずれるようになる。これはエッチングによる薄膜表面の荒れのためと考えられる。各時点での実測値の理論曲線上の値からその時点での膜厚を求め、時間による膜厚減少量、すなわち溶解速度を評価した。

Fig. 7 に、種々の温度で形成した薄膜の $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液中での溶解速度とこれらの薄膜の Ta(V) カチオン分率の関係を示す。ここで、溶液中に 3600 ks 浸

(a) ZrO_2 (b) $X_{\text{Ta}} = 0.184$ (c) $X_{\text{Ta}} = 0.467$

漬した後の膜厚変化量が 1 nm 以下の場合、すなわち、溶解速度が $2.8 \times 10^{-7} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ 以下であるときには検出不可能であるので、この値を検出限界とし、下向きの矢印をつけた。723 K で形成した薄膜の溶解速度は、Ta(V) カチオン分率 0.5 までは分率の低下に伴い急激に減少し、そし

て分率 0.2~0.5 の範囲では $10^{-5} \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1}$ の一定値となった。しかし、分率が 0.2 以下となると再び急激に減少して、分率 0.11 で検出限界に達した。他の温度で形成した薄膜にもほぼ同様な変化が見られるが、基板温度が低い薄膜ほど耐食性は悪くなっている。

Fig. 5 TEM photographs (left) and electron diffraction patterns (right) for $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ films with varying Ta(V) cation ratios X_{Ta} deposited on NaCl substrate at 723 K.

Fig. 6 $\Delta\text{-}\Psi$ plot for dissolution of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ film, which was deposited on Pt substrate at 723 K, in $10.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH at 298 K.

Fig. 8 に、種々の温度で形成した薄膜の王水中での溶解速度とこれらの薄膜の Ta(V) カチオン分率の関係を示す。この図でも、 $2.8 \times 10^{-7} \text{ nm}\cdot\text{s}^{-1}$ を溶解速度の検出限界とし、下向きの矢印で示している。723 K で形成した薄膜の溶解速度は、Ta(V) カチオン分率 0~0.35 の範囲では分率の増大に伴い緩やかに減少しているが、分率が 0.35 以上になると急激に減少し、分率 0.46 で検出限界に達した。他の温度で形成した薄膜の溶解速度もほぼ同様な変化を示すが、基板温度が低い薄膜ほど耐食性は悪くなり、検出限界に達する Ta(V) カチオン分率の値も大きくなっている。ただし、523 K では、 ZrO_2 の析出速度は Ta_2O_5 の析出速度に比べ著しく小さくなり、 ZrO_2 量の多い Ta(V) カチオン分率 0.5 以下の薄膜は得られなかったので破線で示してある。

上記のように、 $10.0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaOH および王水のい

Fig. 7 Relationship between dissolution rate $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$ of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ films in $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH at 298 K and Ta(V) cation ratio X_{Ta} of the films.

Fig. 9 Relationship between dissolution rate $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$ of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ films in $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH and aqua regia at 298 K and Ta(V) cation ratio X_{Ta} of the films.

Fig. 8 Relationship between dissolution rate $-\Delta d \cdot \Delta t^{-1}$ of $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ films in aqua regia at 298 K and Ta(V) cation ratio X_{Ta} of the films.

ずれに対しても、最も高い耐食性は 723 K で形成した薄膜について得られた。Fig. 9 に、723 K で形成した薄膜の $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH および王水中での溶解速度をまとめて示す。NaOH および王水の両方に対する耐食性が同時に高いのは、Ta(V) カチオン分率 0.3 から 0.5 の範囲の薄膜であることが分かる。すなわち、この組成範囲の薄

膜を防食コーティングに用いれば、強アルカリおよび強酸化性酸両方に耐えられる材料が得られる可能性がある。この範囲の薄膜は、Fig. 5(c) の TEM 写真から分かるように、微細で均質な組織を有するため、防食コーティングとして用いられる場合にも適していると考えられる。

IV. 結 論

強アルカリ溶液および酸化性酸溶液に対する耐食性を併せ持つ薄膜を得ることを目的として、ペンタメトキシタンタルとテトライソプロポキシジルコニウムを用いた低圧 CVD 法による $\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物薄膜の合成を試みた。作製した薄膜の組成を XPS で分析し、組織を TEM で観察し、そして、結晶構造を電子回折で調べた。そして、 $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液および王水中での薄膜の膜厚減少量をエリプソメトリーで測定して耐食性を評価した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

(1) 複合酸化物薄膜の $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH 溶液中での溶解速度は、Ta(V) カチオン分率が低いほど減少し耐食性は高くなる。また、基板温度が高いほど耐食性は高くなる。

(2) 複合酸化物薄膜の王水中での溶解速度は、Ta(V) カチオン分率が高いほど減少し、耐食性は高くなる。また、基板温度が高いほど耐食性は高くなる。

(3) 723 K で形成した Ta(V) カチオン分率 0.3 から 0.5 の範囲の薄膜は、 $10.0 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaOH および王水の両方に対して最も良い耐食性を示す。

(4) 723 K で形成した Ta(V) カチオン分率 0.467 の薄膜は、微細で均質な組織のアモルファス薄膜である。

文 献

- (1) 杉本克久：化学工業, **41**(1990), 984.
- (2) 杉本克久：化学工学, **54**(1990), 922.
- (3) 杉本克久：防食技術, **38**(1989), 190.
- (4) 杉本克久：防食技術, **39**(1990), 51.
- (5) 杉本克久：鉄と鋼, **77**(1991), 1116.
- (6) 安 春 鎬, 杉本克久：日本金属学会誌, **55**(1991), 58.
- (7) 石川盛夫, 杉本克久：防食技術, **38**(1989), 579.
- (8) 天野浩平, 杉本克久：日本金属学会誌, **56**(1992), 204.
- (9) W. H. Knausenberger and R. N. Tauber: J. Electrochem. Soc., **120**(1973), 927.
- (10) R. N. Tauber, A. C. Dumbri and R. E. Caffrey: J. Electrochem. Soc., **118**(1971), 747.
- (11) J. Minet, F. Langlais and R. Naslain: J. Less-Common Met., **132**(1987), 273.
- (12) E. Kaplan, M. Balog and D. Frohman-Bentchkowsky: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 1570.
- (13) 深谷博幸, 岡田 勝, 井戸敏之：中部大学工学部紀要, **21**(1985), 73.
- (14) 西脇 彰, 岡田 勝, 高田直人, 渡辺大晃：中部大学工学部紀要, **23**(1987), 37.
- (15) M. Balog, M. Schieber, S. Patai and M. Michman: J. Crystal Growth, **17**(1972), 298.
- (16) M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai: Thin Solid Films, **47**(1977), 109.
- (17) M. Balog, M. Schieber, M. Michman and S. Patai: J. Electrochem. Soc., **126**(1979), 1203.
- (18) H. Uyama, N. Oka, I. Ono and O. Matsumoto：電気化学, **58**(1990), 564.
- (19) Y. Takahashi, T. Kawae and M. Nasu: J. Crystal Growth, **74**(1986), 409.
- (20) 鎌田喜一郎, 松本茂樹, 柴田吉茂：窯業協会誌, **90**(1982), 54.
- (21) 中村静夫, 林 良茂, 平井英二：化学工学論文集, **16**(1990), 490.
- (22) 木村敏夫, 市村博司, 小林邦明：化学工学論文集, **16**(1990), 494.
- (23) 伊藤秀章, 田中隆司, 鈴木 豊, 杉山幸三：日本セラミックス協会学術論文誌, **97**(1989), 1077.
- (24) S. B. Desu, T. Shi and C. K. Kwok: *Chemical Vapor Deposition of Refractory Metals and Ceramics*, Materials Research Society, Pennsylvania (1990), 349.
- (25) 岡田 勝, 深谷博幸, 井戸敏之：電気化学, **53**(1985), 109.
- (26) C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, C. R. Gossett and S. B. Qadri: J. Vac. Sci. Technol., **A4**(1986), 2598.
- (27) H. Michibata, T. Namikawa and Y. Yamazaki：電気化学, **58**(1990), 1070.
- (28) 西岡泰城, 神力 博：応用物理, **58**(1989), 1622.
- (29) M. A. Mohammed and D. V. Morgan: Thin Solid Films, **176**(1989), 45.
- (30) N. Iwamoto, N. Umesaki and S. Endo: Thin Solid Films, **127**(1985), 129.
- (31) 野上正行：窯業協会誌, **93**(1985), 195.
- (32) 岡田 勝, 井戸敏之, 森山 昭：電気化学, **53**(1985), 802.
- (33) T. Matsuo: J. J. Appl. Phys., **12**(1973), 1862.
- (34) P. J. Tsang, R. M. Anderson and S. Cvikevich: J. Electrochem. Soc., **123**(1976), 57.
- (35) 豊田正道, 杉本克久：日本金属学会誌, **54**(1990), 925.
- (36) 清田久晴：月刊 Semiconductor World, **5**(1989), No. 11, 103.
- (37) R. M. A. Azzam and N. M. Bashara: *Ellipsometry and Polarized Light*, North-Holland, New York, (1977), 283.
- (38) 松田史朗, 杉本克久：日本金属学会会報, **17**(1978), 798.
- (39) 広川吉之助：日本金属学会会報, **30**(1991), 601.