蒸着チタン薄膜の電気的特性*

——蒸着条件との関連において——

月出 修**, 山下 睦雄**, 安藤 伸一**

(昭和50年5月15日受理)

Electrical Properties of Vacuum-Deposited Titanium Thin Films

(In Relation to Some Physical Conditions of Deposition)

Osamu TSUKIDE, Mutsuo YAMASHITA and Shinichi ANDO

(Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University, Neyagawa-shi, Osaka)

(Received May 15, 1975)

The electrical properties of vacuum-deposited titanium thin films on the glass substrate are studied experimentally in relation to some physical conditions of deposition.

When the evaporation of titanium and deposition of the film on the substrate is held under the conditions in which the atmosphere has a pressure less than 5×10^{-8} Torr and the substrate is intentionally not heated, the resistivity of the films is converged into a constant value of nearly $90 \mu\Omega\text{-cm}$ independent of the sort of atmosphere gases, which value is about twice as large as that of the bulk titanium metal.

As the pressure of the gas introduced to the vacuum chamber during deposition is increased, the resistivity of the produced films also increases in the case of oxygen, nitrogen and air; however, it shows almost no increase in the case of argon until its pressure reach 5×10^{-5} Torr.

When the substrate temperature during deposition is increased, the resistivity of the produced film reveals undistinct minimum value in the gently sloping change at about 230°C temperature and its temperature coefficient becomes maximum at the same temperature.

A temperature characteristic of resistance of ultra-high vacuum deposited film at 400°C temperature substrate shows reversible variation by the heat-treatment in vacuum; however, that of the deposited film on the substrate which is not heated shows a small irreversible one. The poorer the vacuum during the deposition is, the more remarkable is the degree of irreversibility, and the irreversible change is interpreted by the crystalization of the films during heating.

The relation between the resistivities of the above described films and their temperature coefficients shows a small deviation from the Matthiessen's law in a fine straight line. This deviation will be interpreted by the island or grain structure of the thin film and by the gas adsorption on the grain boundary.

1. ま え が き

チタンは電子工学の分野では、主としてコンデンサー材料として、あるいは、真空装置のゲッタ材料として利用されてきたが、最近では、集積回路用の電子材料としても注目されるようになった。そのチタン薄膜については、以前より、Gerstenberg¹⁾その他の人達²⁻¹⁰⁾によって

電気的性質が研究されてきた。

チタンは遷移金属の一つであるが、他の金属に比べて融点が 1727°C と比較的高く、しかも水素、酸素、窒素等の気体吸着に対しては非常に活性であるため、高純度の薄膜を得ることは困難であった。Hass¹¹⁾の行った真空蒸着膜においては TiO_2 と TiN の混合した膜が得られており、また、Yamaguchi¹²⁾等はタングステンヒーターを用いて蒸発させた場合、蒸着膜中に小量ではあるがタングステンを含むことを報告している。

* 昭和47年4月2日 第19回応用物理学関係連合講演会で講演

** 大阪電気通信大学工学部 (大阪府寝屋川市初町 18-8)

一般に金属蒸着膜の構造はその成膜条件，すなわち蒸発法，蒸着材料の純度，基板の種類と表面状態，温度，蒸着時の真空度および残留ガスの種類，蒸着速度，膜厚等の多くの因子の影響を受け，その電気抵抗はバルクの値より大きくなる．筆者等は，上記のチタン蒸着薄膜を次のような成膜条件のもとで製作し，その電気的特性を測定するとともに，他の研究者の報告と比較することによって，チタン薄膜の電気的諸特性とその製作条件との関連についていくつかの知見を得たので報告する．

- 1) 基板にはよく研磨した熔融石英板を使用し，純度99.5%以上のチタン線を直接通電加熱し，表面からチタンを昇華させ，蒸着速度 $0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ で蒸着した．
- 2) 蒸着中の真空度は $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ の間で所定の値に保った．
- 3) 蒸着中のガスの影響については空気，窒素，酸素，アルゴンを真空蒸着槽中に導入して調べた．
- 4) 蒸着時の基板温度の効果を調べるため $40 \sim 400^\circ\text{C}$ の間で実験を行なった．
- 5) 膜厚については，島状構造から連続膜に移るとみられる約 $100 \text{ \AA}$ から $1500 \text{ \AA}$ までの間で実験を行なった．

また，以上の条件で製作した試料を蒸着後そのまま超高真空中に保ち， 20°C から 400°C の間で抵抗の温度特性を測定し，Matthiessen の法則との関係についても吟味した．

2. 実験装置および方法

蒸着装置としては，Fig. 1 に示すような超高真空蒸着装置を用いた．これは， $125 \text{ l}/\text{sec}$ の排気速度をもつイオンポンプを備えた日本電気製で，到達真空度が $1.5 \sim 2 \times 10^{-9} \text{ Torr}$ のものである．蒸着槽内の真空度は B-A ゲージにより，また，雰囲気ガスの分析と分圧の測定には松下電器製の磁界偏向型残留ガス分析計 (VX-500A)¹³⁾ を用いた．

蒸発源は，純度99.5%以上，直径 1.0 mm のチタン線を3本より合わせたもので，これに直流電流を通じて加熱し，表面よりチタンを昇華させた．

基板には研磨した熔融石英板 ($49 \text{ mm} \times 13 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) を用い，あらかじめ抵抗測定用の二つの銀電極を蒸着しておいた．これら二つの電極は厚さ $1500 \sim 2000 \text{ \AA}$ ，間隔 20 mm である．また，この基板は蒸着に先だって $4 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 以下の真空中で約1時間， 430°C に加熱し，ガス出しを行なった．

蒸発源と基板の間の距離は 7 cm とし，蒸発速度が $0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ となるよう蒸発用チタン線の電流を加減しながら蒸着を行なった．

Fig. 1 Schematic diagram of the vacuum system for evaporation and the sample structure.

蒸着中の膜厚の変化は水晶式膜厚監視装置で測定し，抵抗の変化と共に X-Y レコーダーで連続記録した．

蒸着終了後各試料毎に繰り返し干渉顕微鏡にて最終膜厚を測定して，膜厚監視装置による値を校正した．

また，抵抗温度係数の測定には横河電機の BD-IB 型ブリッジを用いた．

3. 実験結果

3.1 抵抗率と蒸着時の雰囲気ガスとの関係

チタンを真空蒸着したとき，蒸着槽内にある雰囲気ガスにより，チタン蒸着膜の電気抵抗率がどのような影響を受けるかの実験を行なった．

イオンポンプで排気を行ないながら他方よりバリアブルリークバルブを通じて空気，窒素，酸素およびアルゴンガスをそれぞれ所定の圧力になるように導入し，チタンの蒸着を行なった．この時，基板は特に加熱しなかったが，蒸発源からの熱輻射により $40 \sim 65^\circ\text{C}$ まで温度が上昇した．得られたチタン蒸着膜の抵抗率と蒸着時の雰囲気ガスの種類および圧力との関係を Fig. 2 に示す．この図は，膜厚が約 $700 \text{ \AA}$ ，蒸着速度 $0.3 \text{ \AA}/\text{sec}$ のものであるが，圧力が $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 以下では抵抗率はほとんど雰囲気ガスの影響を受けておらず， $90 \mu\Omega\text{-cm}$ に収斂している．

この値はバルクチタンの抵抗率 $45.7 \mu\Omega\text{-cm}$ の約2倍である．雰囲気ガスの圧力が $5 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ 以上では酸素，空気，窒素の場合，ガス圧とともに抵抗率は大きな

Fig. 2 Dependence of resistivity of titanium films on pressure of various gases at room temperature.

るが、アルゴンの場合は増大の傾向はあまりなく、 10^{-6} Torr 以上になってやや増大しはじめることが認められる。

これらの場合における雰囲気ガスの分析を磁界偏向型残留ガス分析計により行なった結果が **Fig. 3** である。横軸は質量数/イオン電荷数 (M/e) を、縦軸はそのイオン電流値を示し、ほぼガスの分圧を表わしている。**a)** は蒸発源加熱直前の蒸着槽内残留ガスの分析結果であり、

b) は外部より特にガス導入を行なわないで、チタンの蒸発のみを行なわせている時のもので、チタン中に含まれていた水素 ($M/e = 1, 2$) および炭化水素 ($M/e = 15, 16$) の放出が認められる。**c)** と **d)** はバリアブルリークバルブから空気を導入したときのものである。空気中には約 $\frac{1}{5}$ の酸素が存在するが、分析結果においては、これに相当するピーク ($M/e = 32$) は非常に小さく、窒素および $M/e = 20, 40$ に相当するガスが主として存在することがわかる。 $M/e = 20, 40$ に相当するガス分子にはネオンおよびアルゴンが有るが、ここではアルゴンである可能性が大きい。

全圧が 5×10^{-6} Torr のときの酸素分圧は 1×10^{-8} Torr 以下で、このように酸素分圧が極めて小さいのは、イオンポンプを作動させつつ空気の導入を行なっているため、酸素は特に他のガスよりもイオンポンプにより排気されやすいことに基づくものである。

e) と **f)** は酸素を、**g)** と **h)** は窒素を、**i)** と **j)** はアルゴンをそれぞれ導入した場合で、これらの場合は導入ガスが蒸着槽内ガスの主成分となっていることがわかる。

Fig. 3 を参考として **Fig. 2** を見ると、空気導入を行なった場合、酸素の影響が強く現われず、むしろ窒素導入の結果に近いのは、イオンポンプを働かしながら蒸着を

Fig. 3 Spectra of residual and introduced gases in vacuum system. P_t : total pressure.

行なったため、雰囲気ガスが主として窒素のみになって
いるためと説明される。

3.2 抵抗率，抵抗温度係数と基板温度および熱処理 との関係

蒸着槽内に空気を導入し，雰囲気ガス圧力を 5×10^{-8} Torr, 5×10^{-7} Torr, 5×10^{-6} Torr でそれぞれ一定値に
保ちつつ， $0.3 \text{ \AA/sec}$ の蒸着速度で蒸着を行ない，蒸着
時の基板温度が抵抗率や抵抗温度係数にどのような影響
を与えるかを調べた。

Fig. 4 は常温における抵抗率に関するもので，膜厚は
 $670 \pm 50 \text{ \AA}$ である．雰囲気ガス圧が高いほど抵抗率は基
板温度に関係し，基板温度が低くなるほど抵抗率は大き
なっている。

また，基板温度が高くなっても抵抗率はやや大とな
り， $200 \sim 250^\circ\text{C}$ で極小となっている．しかし，雰囲気ガ
ス圧が 5×10^{-8} Torr になればこの傾向は顕著ではなく，
抵抗率は基板温度にあまり関係しなくなる。

Fig. 5 は厚さ $670 \pm 50 \text{ \AA}$ ，蒸着時の基板温度が常温の
ものと 400°C のものについてのチタン蒸着膜の抵抗温度
特性を示したものである。

この実験はその後の雰囲気ガスの影響をさけるため，
蒸着終了後直ちに排気を行ない，真空度 $3 \sim 5 \times 10^{-9}$
Torr，酸素分圧 5×10^{-11} Torr 以下の状態で行った。

試料温度を低温から高温に上げ，再び低温に下げた場

Fig. 4 Dependence of resistivity at 20°C of tita-
nium films on substrate temperature during
evaporation at each pressure.

Fig. 5 Resistivity of titanium films as a function
of films temperature (X: substrate temperature
during evaporation).

合，特に抵抗の大きな場合を除いてほぼ元の値にもどる
ことが認められる．ただし，蒸着時の基板温度が低く，
雰囲気ガス圧が高い状態で蒸着された抵抗率の大きな試
料にあつては非可逆的な変化を示している．これらの結
果から抵抗温度係数を求め，蒸着時の基板温度との関係
を雰囲気ガスの圧力をパラメータとして示したのが **Fig.**
6 である。

この図より，膜厚が $670 \text{ \AA}$ 程度るときには，抵抗温度
係数は正であるが，その値は蒸着時の基板温度が $200 \sim$
 250°C のとき極大を示す．また，雰囲気ガス圧が高くな
るにつれて抵抗温度係数は小さくなり， 5×10^{-6} Torr で
は基板温度によらずほぼ零になる。

Fig. 7 は雰囲気ガス圧が 5×10^{-6} Torr, 5×10^{-8} Torr
のもとでチタンの蒸着を行なった場合の膜厚と抵抗率の
関係を示したものである。

膜厚が $100 \text{ \AA}$ 以下になると抵抗率が急増することがわ
かる．また，抵抗温度係数について調べると **Fig. 8** の
ような結果が得られる。

超高真空中で蒸着を行なった時，膜厚が $500 \text{ \AA}$ 以上で
は，抵抗温度係数は比較的大きな正の値を示すが，膜厚
が薄くなるにつれて小となり， $100 \text{ \AA}$ 以下では負となる．
蒸着時の雰囲気ガス圧が高く， 5×10^{-6} Torr になると抵
抗温度係数は小さいが，やはり膜厚の薄いところで負と
なる傾向をもっている．なお，**Fig. 8** には他の研究者に
よるデータを整理したもの（破線）をも含めて示してあ
る。

Fig. 6 Temperature coefficient of resistivity of titanium films as a function of substrate temperature during evaporation at (670 ± 50) Å thick, and each pressure.

Fig. 7 Dependence of resistivity of titanium films on film thickness.

4. 検 討

a) 以上はチタン蒸着膜の抵抗率，抵抗温度係数が蒸着時の雰囲気ガスおよび基板温度に如何に影響されるかを調べた結果である．ただしここでの実験は，雰囲気ガス圧が 5×10^{-8} Torr 以下の場合について行なっているので，蒸着原子が蒸発源より基板に到達する過程で雰囲気ガス分子と衝突する機会はほとんどなく，雰囲気ガスの吸着は主として蒸着膜の表面において行なわれているものと考えられる．

蒸着膜の表面に到達し，附着して膜を構成する蒸着原子の単位面積，単位時間当りの数 ν は (1) 式から計算される．

$$\nu = vd/m \quad [\text{個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad \dots\dots\dots (1)$$

Fig. 8 Temperature coefficient of resistivity of titanium films as a function of film thickness. (2), (3), (6): our experimental results. (1): Gerstenberg's result by vacuum deposition. (4): Huber's result. (5): Yoshida's result.

v : 蒸着膜の成長速度 (Å/sec)

d : 蒸着膜の密度 (g/cm^3)

m : 蒸着原子の質量 (g)

チタンの原子量を 47.9，蒸着膜の成長速度を 0.3 Å/sec ，蒸着膜の密度はバルクチタンの $4.53 \text{ g}/\text{cm}^3$ に等しいとして ν を求めると $1.7 \times 10^{14} \text{ 個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ となる．

一方雰囲気ガス分子が蒸着膜の表面に単位面積，単位時間当りに衝突する数 ν_g は (2) 式で与えられる．

$$\nu_g = 3.5 \times 10^{22} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad [\text{個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}] \quad \dots\dots\dots (2)$$

P : 雰囲気ガスの圧力 (Torr)

M : 雰囲気ガスの分子量

雰囲気ガスを窒素とし，圧力を 5×10^{-8} Torr，温度を 300°K としたとき， ν_g は $1.95 \times 10^{13} \text{ 個}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ となる．

また，Clausing¹⁴⁾ の報告に，チタン蒸着膜に対する各種ガスの付着率が示されている．それによると窒素の付着率は約 0.2 であるから，上記条件の場合にチタン蒸着膜に捕えられる窒素分子数はチタン原子数の数 10 分の 1 と推定される．

これと Fig. 2 の結果から，チタン蒸着膜中にチタン原子数の数 10 分の 1 以上のガスが入ると抵抗率が增大することがわかる．また，アルゴンの場合には影響の現われるのが遅いのは付着率が 0.005 で，窒素や酸素 (0.63) よりも 2 桁程度小さいことによるものである．

b) つぎに抵抗率と抵抗温度係数について検討してみる．

これについて Matthiessen^{15,16)} の法則がある。それによれば、電子の散乱を格子の熱振動によるもののように温度に關係する項と、格子欠陥等による温度に關係しない項に區別し、前者による抵抗率への寄与を $\rho_0(T)$ 、後者によるものを ρ_f とするならば、抵抗率 ρ は両者の和で、

$$\rho = \rho_0(T) + \rho_f \dots \dots \dots (3)$$

となり、抵抗温度係数 α は(4)式で表わされる。

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \dots \dots \dots (4)$$

したがって

$$\alpha \cdot \rho = \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \dots \dots \dots (5)$$

となる。抵抗率に温度に關係しない ρ_f の寄与があっても金属の場合の如く $\partial \rho_0 / \partial T$ が一定と考えられる限りにおいては、 $\alpha \cdot \rho$ は一定である。すなわち、導電率を σ とすると α は σ の 1 次関数となり、

$$\alpha = \frac{\partial \rho_0}{\partial T} \cdot \sigma \dots \dots \dots (6)$$

で表わされる。したがって、蒸着膜の電気膜の電気伝導が金属的であれば σ に対して α をプロットすると原点を通る直線が得られるはずである。Fig. 9 はチタン蒸着膜の蒸着速度を $0.3 \text{ \AA/sec}$ とし、蒸着時の基板温度、雰囲気ガスの圧力、蒸着膜の厚さをいろいろ変えた場合における抵抗温度係数と導電率の關係を示したものである。チタン蒸着膜が金属的電気伝導を行ない、格子欠陥や吸着ガス原子などによる電子散乱が温度に關係しないならば、同じ組成をもったバルクチタンの導電率と抵抗温度係数に対応する点と、原点を結ぶ直線上に測定点が並ぶことになる。しかし、Fig. 9 に見られるように各点は $\partial \rho_0 / \partial T$ が小なる方にずれている。

蒸着時の雰囲気ガス圧が 10^{-8} Torr、膜厚が $1000 \text{ \AA}$ のものについては、膜中の電子の平均自由行程よりも膜厚の方が大きいので、いわゆる薄膜効果による抵抗率の増加は問題とならないが、抵抗率はバルクチタンの 2 倍の値をもっている。この場合にあって抵抗温度係数は 2 分の 1 以下に減少している。

また、抵抗温度係数がほぼ零の線上に並んだものは厚み $670 \text{ \AA}$ で真空度 5×10^{-6} Torr のものである。抵抗温度係数が負であって、抵抗温度係数が正のものと同一直線上に並ぶものは厚みが $100 \text{ \AA}$ 以下、真空度 10^{-8} Torr のものである。

一般に金属蒸着膜は、ある値以下のところでは島状構造をしており、抵抗は非常に大となる。また、抵抗温度係数は膜厚が厚い場合より小となり、負にもなる。チタン蒸着膜についての測定結果もこの傾向に一致している

Fig. 9 Temperature coefficient of resistivity of titanium films as a function of their conductivity. (this figure shows that the relation between TCR and conductivity of titanium films deviates from Matthiessen's law).

が、チタンはガスを吸着吸収しやすく、島状構造になった場合に、島の表面でガス吸着が行なわれ、半導体的性質をもった膜が形成されることが考えられる。膜の電気伝導がこれにより大きく支配されるならば抵抗温度係数は負にもなり得る。

さらに、金属薄膜がバルク金属よりも大きな抵抗率を示す理論としては島構造をした場合の field emission 説¹⁷⁾、電荷移動説^{18,19)}、膜厚減少説^{20,21)}、散乱中心説^{22,23)}等が考えられているが、これらと、以上のような Matthiessen の法則からのずれとの関連対応については現在考究中である。

c) さらに、以上の結果を他論文のデータと比較する。Fig. 10 は膜厚に対する抵抗率を、Fig. 8 は膜厚に対する抵抗温度係数を他のデータと比較したものである。また、Table 1 はこれら報告者による製作条件の違いをまとめて表にしたものである。この表に見られるごとく、報告者により材料の純度、蒸着条件等がそれぞれ異なっているため、同一条件のもとでの比較にはならないが、Fig. 10 (1) の難波等²⁴⁾のグラフはタングステンバスケットによる加熱で真空度は $1 \sim 5 \times 10^{-8}$ Torr のときのもので、(2) の筆者等の 5×10^{-6} Torr のときのもと同程度に抵抗率は大きくなっている。(3) は吉田²⁵⁾等が電子線加熱によりチタンを蒸発させた場合のもので、雰囲気ガス圧は 10^{-7} Torr より高いと見られるが、(1)、(2) に比べて抵抗率は小さくなっている。また、タンタルボート

Table 1 Everporated physical conditions of titanium films produced by other reporters.

Reporter	Heating method, Source purity (%)	Kind of substrate, Substrate temp.	Deposition rate, Film thickness, Pressure.
K. Yoshida, T. Kawamura	electron beam 98%		0.5 μ /min 1×10^{-7} Torr (minimum)
S. Namba, H. Tamura, K. Hirose	tungsten conical basket heater 99.9%	15–30°C	10–50 Å/sec (1–5) $\times 10^{-5}$ Torr
D. Gerstenberg	sputtering in Ar tungsten herical filament	soft slide glass distance 12.5 cm (source-substrate)	30 sec (evaporation time) 200–2000Å
Y. Murayama, Y. Ozaki, S. Shimomura	(liquid N ₂ trap, sublimation pump) tungsten filament	soda or Pylex glass	(1–6) $\times 10^{-9}$ Torr before evaporation
F. Huber	tantalum boat	soft glass room temp	10^{-5} Torr

Fig. 10 Dependence of resistivity of titanium films on film thickness (in comparison between our results and other's) (2), (9): our results. (1), (3), (4), (5), (6), (7), (8): the experimental results shown in other reports.

を用いて 10^{-5} Torr で Huber²⁶⁾ が行なった (4) はガス圧の割に抵抗率は小さい. (5), (6), (7) は Gerstenberg のもので, (5), (6) はスパッタング, (7) は真空蒸着膜であるが, 雰囲気ガス圧は不明である.

また, 村山等²⁷⁾ の (8) はガス圧が 10^{-9} Torr 以上と見られるが, 筆者等の 5×10^{-8} Torr の (9) とほとんど同じ結果を示している. しかし (8) はタングステンヒータを使用しており, 300 Å 以下の薄い領域で (9) より早く大きな抵抗率の立上りを示している. これはまた, $10^{-5} \sim$

10^{-6} Torr においても (2) は (1) よりも薄い領域まではほぼ一定値の抵抗率を示している.

これがタングステンフィラメントを用いた場合と筆者等の直接通電加熱法との相違によるものかどうかは詳らかでない.

また, 抵抗温度係数については Fig. 8 の如く, 吉田等の (4) と Huber の (5) とはほぼ同じで, 400 Å 以下の膜厚で負の温度の係数をもつことが示されている. これに対して筆者等の実験結果では, 蒸着時のガス圧が 5×10^{-8} Torr, 基板温度 400°C の (2) は 100 Å 以下, 5×10^{-8} Torr で常温蒸着した (3) は 50 Å 以下, さらに 5×10^{-6} Torr, 400°C の (6) は約 300 Å 以下でそれぞれ負に転じ, 吉田, Huber 等のものよりも薄い領域まで正の温度係数を示しており, より金属性に近い膜が得られているものと考えられる. (1) は Gerstenberg のものである.

5. ま と め

以上の実験結果をまとめると次のようになる.

1) 筆者等の実験範囲では, チタン蒸着膜の電気的特性は蒸着時の真空度の影響を大きく受ける. しかし, 5×10^{-8} Torr 以下で蒸着した時の抵抗率は $90 \mu\Omega\text{-cm}$ 程度の一定値に収斂した. この値は蒸発源に使用したチタン線の実測値 $45.7 \mu\Omega\text{-cm}$ の約 2 倍である.

2) 空気, 酸素, 窒素, アルゴンのそれぞれのガス圧が $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ Torr のもとで蒸着した場合を比較すると, 酸素の影響が最も大きく, 次に空気と窒素である. ただし, 空気を導入した場合でも蒸着槽内のガス成分は主として窒素であった. また, アルゴンの影響はほとんど受けない.

3) 蒸着時の基板温度が 200~250°C 附近で抵抗率はゆるやかな極小値を示し, これに対応して, 抵抗の温度係

数は極大値を示す。

4) 蒸着膜の抵抗の温度特性は、蒸着時の基板温度が高い方が可逆性に優れている。基板を特に加熱しないで蒸着したものは、その後温度を上下したとき電気抵抗に非可逆性が現われる。これは蒸着時の雰囲気ガス圧が高い程顕著である。

5) 筆者等の実験結果は、Matthiessen の法則からきれいな直線状にずれが認められるが、これには蒸着時の雰囲気ガスの影響が大きく効いているものと思われる。

6) 筆者等の製作したチタン蒸着膜の抵抗率は他の研究者の報告したものよりも薄い領域まで低い値を示し、より金属的な膜が得られたものと考えられる。

以上のチタン薄膜の電氣的諸特性が、その薄膜の物質構造とどのように関連しているかは今後の課題である。

〔文 献〕

- 1) D. Gerstenberg: *Annalen der Physik* **7** Folge, **11** (1963) 354.
- 2) R. B. Belser and W. H. Hicklin: *J. appl. Phys.* **30** (1959) 313.
- 3) 剣持, 亀井: 第 19 回応用物理学関係連合講演予稿集, 1a-A-5, (1972).
- 4) L. Maissel, J. Simmons and M. Casey: *I. R. E. Trans., Comp. Parts*, June (1961) 70.
- 5) V. Ern and A. C. Switendick: *Phys. Rev. A1927*, **137** (1965).
- 6) 上野, 大川: 信学会電子回路部品. 材料研資, **CPM** 71-2 (1971-05).
- 7) 三橋, 伊ヶ崎: 信学会電子回路部品. 材料研資, **CPM** 72-10 (1972-05).
- 8) 伊ヶ崎, 武藤: 信学会電子回路部品. 材料研資, **CPM** 71-1 (1971-05).
- 9) 伊藤, 三沢: 電子技術総合研究所彙報, **34** (1970) 927.
- 10) A. Itoh: *Bull. Electrotech. Lab.* **34** (1970) 877.
- 11) G. Hass: *Vacuum* **2** (1952) 331.
- 12) S. Yamaguchi and T. Nakayama: *J. appl. Phys.* **24** (1953) 658.
- 13) 中尾, 田中, 竹下: “National Technical Report,” **15** (1969) 334.
- 14) R. E. Clausing: 8th Vac. Symp. Trans. (1961) 345.
- 15) D. S. Campbell: “*The use of thin films in physical investigations*,” ACADEMIC PRESS INC (LONDON) LTD, (1966) 299.
- 16) Y. Namba: *Japan. J. appl. Phys.* **9** (1970) 1326.
- 17) C. A. Neugebauer and M. B. Webb: *J. appl. Phys.* **33** (1962) 74.
- 18) K. Kawasaki, T. Sugita and S. Ebisawa: *Surface Science*, **6** (1967) 395.
- 19) P. Zwietering, H. L. T. Koks and C. Van Heerden: *J. Phys. Chem. Solid* **11** (1959) 18.
- 20) N. Hansen: *Zeitschrift für Elektrochemie* **66** (1962) 726.
- 21) I. G. Murgulescu and N. I. Ionescu: *Thin Solid Films* **7** (1971) 355.
- 22) P. Wissmann: *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **71** (1970) 294.
- 23) G. Wedler und P. Wissmann: *Surface Science* **26** (1971) 389.
- 24) S. Namba, H. Tamura and K. Hirose: *Scientific Paper of The Institute of Physical and Chemical Research* **54** (1960) 353.
- 25) 吉田, 河村: 信学会電子部品材料研資, (1965 年 1 月).
- 26) F. Huber: *Microelectronics and Reliability* **4** (1965) 283.
- 27) 村山, 尾崎, 下村: 第 27 回応用物理学会講演予稿集, 17a-c-12 (1966).