銅 蒸 着 薄 膜 の 単 極 電 位^{*1,*2}

(昭和 42 年 1 月 28 日 受理)

中 西 和 美・山 田 大 十^{*3}

真空蒸着法で作成した銅蒸着膜の単極電位を測定し、その構造を検討した。銅蒸着膜は $2\sim 3\times 10^{-5}$ mmHg の空气中でガラス板を下地として作成した。下地ガラスの温度は 60°C 、 200°C および 330°C とし、また蒸着速度は $150\text{ \AA}/\text{min}$ と $300\text{ \AA}/\text{min}$ とした。蒸着速度は蒸発源のモリブデンボートの加熱温度を変化させて調整した。 25°C において 1 N 塩化銅溶液に対する単極電位を測定した。

その結果、 60°C の下地温度で $150\text{ \AA}/\text{min}$ の蒸着速度で得られた膜厚 $1500\text{ \AA}$ のものおよび $300\text{ \AA}/\text{min}$ の蒸着速度で得られた膜厚 $1000\text{ \AA}$ のものは、いずれも 24 時間乾燥空气中に放置すると、その単極電位は銅の平衡電位を示した。

下地温度 330°C にした場合、経時変化の少ない安定な電位を有する膜が得られたが、その単極電位は銅の電位より高く、 $0.2\sim 0.25\text{ V vs. S.C.E.}$ であった。

乾燥空气中での放置時間の経過に伴い、薄い膜は酸素の影響を強く受け、厚い膜では凝集の効果が強くあらわれた。この傾向は下地温度の高いほど著しかった。

1 緒 言

前報¹⁾で報告したように銅蒸着薄膜はその作成条件ならびに膜厚によって、その重量ならびに電気抵抗が異なった経時変化を示すことが認められた。薄膜の利用分野の拡大に伴って、これら各種薄膜の表面における吸着ならびに化学反応の解明、またこのような表面現象が結晶格子不整、凝集、再結晶、結晶粒界などの膜構造に及ぼす影響について解明が急務とされている。

薄膜表面の吸着ないし化合物層の解明には、従来から X 線、電子線とくに低速電子線による回折ならびに赤外、可視、紫外線の吸収スペクトル、電子スピン共鳴吸収、核磁気共鳴吸収、表面電位など数多くの方法がしられている。しかしながらこれらの方法は吸収量の多量であることを必要としたり、ある時限における表面構造をしらべる方法であって、既成表面変化層内部までの測定法としては適当な方法とはいえない。

本研究においては、すでに変化している表面から内部までを連続的にしらべる手段として電気化学的な測定方法を用いた。すなわち作成条件ならびに膜厚を変えて作成した種々な表面状態の銅薄膜について、その単極電位を測定して膜構造をしらべた。この方法によれば適当な電解液を用いると連続的に表面層が溶解して膜構造内部の解明が可能である²⁾。銅蒸着膜にこの方法を用いて電気抵抗の経時変化にみられたような、膜構造の変化を検討した。

2 実 験

銅薄膜を前報¹⁾と同様に $2\sim 3\times 10^{-5}$ mmHg の空气中にて乾板用磨きガラスを下地板に用いて、真空蒸着法で作成した。すなわち 99.999% の無酸素銅を蒸発源試料とし、これをモリブデン製ボートの上にのせ、このボートに直接通電して加熱、蒸発させた。蒸着膜の下地ガラス板は $5\times 50\text{ mm}$ で厚さ約 1.2 mm であり、表面をクロム硫酸溶液で処理したものである。このガラス板には

電極端子としてあらかじめ一端に幅 5 mm に藤倉化成製の導電性塗料 (SH-1) を塗付した。下地ガラス板を蒸発源から 18 cm の距離で、同一蒸着分布を示す球面上に同時に 10 枚ずつおいた。また下地ガラス板はいずれも蒸着方向に対して直角において蒸着膜を作成した。蒸着膜作成のさいの下地温度は 60°C 、 200°C および 330°C とした。また蒸発源温度を 1250°C および 1350°C とし、蒸着速度を変えた。蒸着速度は蒸発源温度 1250°C および 1350°C でそれぞれ、ほぼ $150\text{ \AA}/\text{min}$ および $300\text{ \AA}/\text{min}$ であった。

下地温度および蒸着速度を上述のように変えて作成した種々な膜厚を有する銅蒸着膜をほぼ 20°C の乾燥空气中に放置し、その単極電位が放置時間に対し、どのように変化するかを測定した。すなわち、同一条件で同時に作成した 10 枚の膜を用いて図 1 のような電池を構成し、その起電力を測定して単極電位と空气中放置時間との関係を求めた。起電力は 25°C で UX-54 を用いた Du-Bridge 増幅回路を使用して横河製精密級電位差計で測定した。なお膜厚は、空気中に取り出してから 0.1 時間後の蒸着膜の重量および塊状銅の比重を用いて算出した。

図 1 測定用構成電池

3 実 験 結 果

電気化学的に単極電位を測定する場合、電極面の有する真の値は、液間電位差のため得難い欠陥がある。しかしながら上述のように、一定条件のもとで測定された単極電位の値から電極の表面状態を比較することが可能であると考えられる。またこの電位測定図 (図 1) の試料蒸着膜のかわりに既知表面 (Cu, Cu_2O および CuO など) を有する電極の電位を同じ条件で測定することにより、蒸着膜の表面組成を推定することができる。

本研究における単極電位の値は、電解液の 1 N 塩化銅溶液と飽和塩化カリウム溶液間の電位差ならびに測定中の電解液の組成および濃度変化による液間電位差を含んだ値である。

3.1 膜厚と電位

下地温度 60°C で作成した蒸着膜の単極電位の変化は図 2 ならびに図 3 に示す。これは空気中に取り出してから 30 分間経過し

*1 この報文を「金属蒸着膜に関する研究(第3報)」とする。

*2 前報 (第2報), 中西和美, 山田大十, 工化, 70, 864 (1967)。

*3 Kazumi NAKANISHI, Daiju YAMADA 横浜国立大学工学部電気化学科: 横浜市南区大岡町。

1) 中西和美, 山田大十, 工化, 70, 864 (1967)。

2) 山田大十, 中西和美, 工化, 64, 2098 (1961)。

図 2 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 30 min, 下地温度 60°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 125 Å, —●—: 膜厚 196 Å, —⊗—: 膜厚 277 Å,
—⊙—: 膜厚 396 Å, —●—: 膜厚 540 Å, —△—: 膜厚 1084 Å,
—□—: 膜厚 1654 Å, —▲—: 膜厚 2198 Å, —■—: 膜厚 3257 Å

図 3 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 30 min, 下地温度 60°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 99 Å, —●—: 膜厚 155 Å, —⊗—: 膜厚 205 Å,
—⊙—: 膜厚 310 Å, —●—: 膜厚 394 Å, —△—: 膜厚 1066 Å,
—□—: 膜厚 2100 Å

た膜の測定値で、対飽和甘コウ電極電位と電解液中における浸漬時間との関係である。図 2 ならびに図 3 にみられるように、蒸発源温度 1250°C および 1350°C で作成した膜のいずれの場合も、浸漬直後の単極電位は膜厚に関係なく、多くの膜はほぼ 0 V 付近の値を示した。蒸発源温度 1250°C で作成した膜の場合、膜厚 125 Å の膜は浸漬 3 分間で溶解し単極電位の測定は不能で、これより薄い膜の電位の測定はもちろん不能である。しかし 1350°C で作成した場合には、これより薄い 99 Å の厚さの膜が -0.08 V 付近のほぼ安定した電位を示した。1250°C で作成した膜でこれとはほぼ同じ値を示したのは膜厚 196 Å の膜であった。300~2000 Å のほとんどすべての膜は 1250°C で作成した場合も 1350°C で作成した場合もその電位は 0 V 付近で一定な平衡値を示した。

下地温度 60°C で作成した蒸着膜を空气中に 24 時間放置した場合の対飽和甘コウ電極電位は図 4 および図 5 に示すとおりである。さきに述べた空气中での放置時間 30 分間の場合、浸漬後 3 分間で測定不能であった蒸発源温度 1250°C で作成した膜厚 125

図 4 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 24 hr, 下地温度 60°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 125 Å, —●—: 膜厚 196 Å, —⊗—: 膜厚 277 Å,
—⊙—: 膜厚 396 Å, —●—: 膜厚 540 Å, —△—: 膜厚 1084 Å,
—□—: 膜厚 1654 Å, —▲—: 膜厚 2198 Å, —■—: 膜厚 3257 Å

図 5 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 24 hr, 下地温度 60°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 99 Å, —●—: 膜厚 155 Å, —⊗—: 膜厚 205 Å,
—⊙—: 膜厚 310 Å, —●—: 膜厚 394 Å, —△—: 膜厚 1066 Å,
—□—: 膜厚 2100 Å

Å の膜も空气中に 24 時間放置後にはその電位はほぼ -0.1 V の平衡値を示した。また放置時間 30 分間の場合 300~2000 Å までの膜がほぼ 0 V の平衡電位を示したが、空气中に 24 時間放置した場合には膜の平衡電位の値が分散し、全体として平衡電位の上昇が認められる。このように空气中の経過時間に伴う平衡電位の上昇は一概に膜厚のみによってきまるとは認めがたく、蒸発源温度にもよると思われる。すなわち、蒸発源温度 1250°C の場合はほぼ 1500 Å 以上の膜厚でまた 1350°C の場合はほぼ 1000 Å 以上の膜厚でその電位は 0.05 V 付近の平衡値を示す。また蒸発源温度 1350°C の場合膜厚 99 Å および 155 Å の薄い膜が 0.05 V より貴な平衡電位を示した。

下地温度 200°C で作成した膜の、空气中の放置時間 30 分間後における対飽和甘コウ電極電位と浸漬時間との関係を図 6, 7 に示す。下地温度 60°C のときに比べて膜厚変化に伴う平衡電位の変化の幅が大きくなっている。この現象は蒸着速度の小さい 1250°C の蒸発源温度で作成した膜の場合顕著である。また図 4, 5 に

図6 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 30 min, 下地温度 200°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

- : 膜厚 262Å, —●—: 膜厚 332Å, —⊗—: 膜厚 482Å,
 —○—: 膜厚 504Å, —●—: 膜厚 694Å, —△—: 膜厚 851Å,
 —□—: 膜厚 1288Å, —▲—: 膜厚 2442Å

図7 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 30 min, 下地温度 200°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

- : 膜厚 234Å, —●—: 膜厚 291Å, —⊗—: 膜厚 325Å,
 —○—: 膜厚 706Å, —●—: 膜厚 773Å, —△—: 膜厚 1400Å,
 —□—: 膜厚 2453Å

認められたように膜厚の大きい場合 0.05 V 付近に平衡電位が集まることが認められる。下地温度 200°C で作成した膜を空气中に 24 時間放置した場合、膜の対飽和甘コウ電極電位と浸漬時間との関係を図 8, 9 に示した。この場合は 60°C の下地上に作成した膜とは違い、1250°C, 1350°C のいずれの蒸発源温度で作成した場合でも約 2450 Å の膜の平衡電位は約 0.15 V になった。図 6, 7 にみられるように 30 分間空气中に放置した場合、膜の電位

図8 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 24 hr, 下地温度 200°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

- : 膜厚 262Å, —●—: 膜厚 332Å, —⊗—: 膜厚 482Å,
 —○—: 膜厚 504Å, —●—: 膜厚 694Å, —△—: 膜厚 851Å,
 —□—: 膜厚 1288Å, —▲—: 膜厚 2442Å

図9 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 24 hr, 下地温度 200°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

- : 膜厚 234Å, —●—: 膜厚 291Å, —⊗—: 膜厚 325Å,
 —○—: 膜厚 706Å, —●—: 膜厚 773Å, —△—: 膜厚 1400Å,
 —□—: 膜厚 2453Å

は不安定であるが、24 時間空气中に放置した場合にはその電位は安定することが認められる。またこの場合浸漬直後の電位は卑になった。

下地温度 330°C で作成した膜を 30 分間空气中に放置した場合膜の対飽和甘コウ電極電位と浸漬時間との関係は図 10, 11 に示すとおりである。1250°C, 1350°C のいずれの蒸発源温度で作成した膜についても、膜の電位はつぎのようになる。すなわち、約 500 Å より厚い膜厚を有する膜の平衡電位は 0.28 V 付近の値を示

し、約 $500 \text{ \AA}$ より薄い膜厚を有する膜の電位は 0.05 V より卑な電位を示す。このことは 60°C および 200°C の下地温度で作成した膜については認められなかった。またこの膜厚を境として厚い膜の電位は浸漬時間の経過に伴い浸漬直後の電位より貴となるが薄い膜の電位は卑になる。 330°C の下地温度上に作成した膜を空气中に 24 時間放置した場合の膜の対飽和甘コウ電極電位と浸

漬時間との関係を図 12, 13 に示す。空气中放置時間 30 分の場合に比べて、その平衡電位は全面的に卑になることが認められる。また放置時間 30 分の場合約 $500 \text{ \AA}$ より厚い膜厚を有する膜の平衡電位が 0.28 V 付近に集中していたが、この場合にはその電位が $0.25 \sim 0.3 \text{ V}$ に分散した。この傾向は蒸発源温度 1250°C で作成した膜のほうが 1350°C で作成したものより顕著であった。

図 10 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 30 min, 下地温度 330°C , 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 $209 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $401 \text{ \AA}$, —⊗—: 膜厚 $504 \text{ \AA}$,
—○—: 膜厚 $627 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $1123 \text{ \AA}$, —△—: 膜厚 $2285 \text{ \AA}$

図 11 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 30 min, 下地温度 330°C , 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 $216 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $438 \text{ \AA}$, —⊗—: 膜厚 $493 \text{ \AA}$,
—○—: 膜厚 $582 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $605 \text{ \AA}$, —△—: 膜厚 $650 \text{ \AA}$,
—□—: 膜厚 $1266 \text{ \AA}$, —▲—: 膜厚 $2262 \text{ \AA}$

図 12 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 24 hr, 下地温度 330°C , 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 $209 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $401 \text{ \AA}$, —⊗—: 膜厚 $504 \text{ \AA}$,
—○—: 膜厚 $627 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $1123 \text{ \AA}$, —△—: 膜厚 $2285 \text{ \AA}$

図 13 電位と浸漬時間との関係

乾燥空气中放置時間 24 hr, 下地温度 330°C , 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 $216 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $438 \text{ \AA}$, —⊗—: 膜厚 $493 \text{ \AA}$,
—○—: 膜厚 $582 \text{ \AA}$, —●—: 膜厚 $605 \text{ \AA}$, —△—: 膜厚 $650 \text{ \AA}$,
—□—: 膜厚 $1266 \text{ \AA}$, —▲—: 膜厚 $2262 \text{ \AA}$

また卑な電位を示す薄膜の平衡電位が安定する傾向を示した。

3.2 電位の経時変化

銅蒸着膜を乾燥空气中に放置した場合の、電位と放置時間との関係を図 14~19 に示す。電位は対飽和甘コウ電極電位であり、溶液に浸漬後 2 分の値を表わしてある。この値は上述のように電解液浸漬中の電位の経時変化の結果から、膜の表面状態の因子を多く含んだ電位であると考えられる。

下地温度 60°C で作成した場合は図 14 および図 15 にみられるように電位と放置時間との関係は蒸発源温度の違いによって顕

図 14 電位と乾燥空气中の放置時間との関係

下地温度 60°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 143Å, —○—: 膜厚 396Å, —●—: 膜厚 540Å,
—△—: 膜厚 1084Å, —□—: 膜厚 1654Å, —▲—: 膜厚 2198Å

図 15 電位と乾燥空气中の放置時間との関係

下地温度 60°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 99Å, —○—: 膜厚 310Å, —●—: 膜厚 394Å,
—▽—: 膜厚 464Å, —△—: 膜厚 1066Å, —□—: 膜厚 2100Å

図 16 電位と乾燥空气中の放置時間との関係

下地温度 200°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 262Å, —●—: 膜厚 332Å, —⊗—: 膜厚 482Å,
—●—: 膜厚 605Å, —□—: 膜厚 1288Å, —▲—: 膜厚 2442Å

著な差異は認められない。蒸発源温度 1250°C の場合の電位はほぼ -0.7 V から +0.5 V にかけて広がりを見せ、1350°C の場合 -0.7 V から +0.3 V までに分散した電位を示した。またこれらの蒸着膜の電位は短時間で急速に貴な値に達し、さらに経過

図 17 電位と乾燥空气中の放置時間との関係

下地温度 200°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 234Å, —●—: 膜厚 291Å, —○—: 膜厚 706Å,
—△—: 膜厚 1400Å, —□—: 膜厚 2453Å

図 18 電位と乾燥空气中の放置時間との関係

下地温度 330°C, 蒸発源温度 1250°C の膜の場合

—○—: 膜厚 209Å, —⊗—: 膜厚 504Å, —○—: 膜厚 627Å,
—●—: 膜厚 1123Å, —△—: 膜厚 2285Å

図 19 電位と乾燥空气中の放置時間との関係

下地温度 330°C, 蒸発源温度 1350°C の膜の場合

—○—: 膜厚 216Å, —●—: 膜厚 438Å, —●—: 膜厚 605Å,
—△—: 膜厚 650Å, —▲—: 膜厚 2262Å

時間に伴い貴になる傾向を示している。しかしながら両蒸発源温度で作成したいずれの膜でも薄膜の電位は放置時間1時間の間に卑となることが認められた。

下地温度 200°C の場合は図 16 および図 17 にみられるように 60°C の場合に比べて電位の貴卑の広がりが大きくなっている。1250°C の蒸発源温度で作成した膜の場合、電位は -1.5 V から +1.2 V の値をとり 1350°C の場合は -0.8 V から +1.3 V の値を示した。蒸発源温度 1250°C の場合は2時間までに電位が卑となる膜が多く認められるが、1350°C の場合は電位が貴あるいは卑となる傾向は膜厚とは関係ないようである。電位の経時変化は 60°C の場合に比べて規則性に乏しい。

330°C の下地温度で作成した膜の電位と放置時間の関係は図 18 および図 19 にみられるように電位の貴卑の広がり蒸発源温度には関係なくほぼ -0.7 V から +2.8 V であるが、貴な電位を示す膜は +2.0 V から +2.8 V 付近に集中し、卑な電位を示す膜と領域が2つに区分できる。特に蒸発源温度 1350°C の膜の場合この傾向が顕著である。

一般に貴な電位を示す厚膜の電位は初期に貴な値に上昇し薄膜の電位は卑な値に降下を示した。また貴な電位を示す厚膜の電位は時間的変動が少ないが、卑な電位を示す薄膜の電位は時間の経過とともに卑になることが認められる。330°C の下地上で作成した膜の電位は膜厚はば 500 Å を境として上述の電位の区分が明確であった。

4 考 察

蒸発源に用いた 99.999% の高純度無酸素銅の平衡電位は、上述の蒸着膜の電位測定要領で測ったところ、1 N 塩化銅溶液中ではば 0.05 V の対飽和甘コウ電極電位を示した。この測定値は Cu/Cu²⁺ の標準単極電位³⁾と電解液の活量⁴⁾から得られる対飽和甘コウ電極電位の 0.0489 V に非常に近い結果である。このように塊状銅を用いて測定した結果から、本研究に用いた測定回路における液間電位差は多くの場合無視し得るものと考えられる。

前報¹⁾に報告したように蒸着膜表面には、酸化第一銅が存在し、かつ過剰の酸素が吸着していることが認められた。このような蒸着膜を塩化銅溶液に浸漬すれば、塩化銅の加水解離によって生じた塩酸と

の反応をおこし膜表面が溶解するものと考えられる。なお電解液に使用した 1 N 塩化銅溶液は 25°C において pH=3.19 である。また Cu₂O/Cu の標準単極電位は 25°C で、飽和甘コウ電極に対し -0.6 V である。蒸着膜が格子欠陥、結晶内の歪もない塊状銅と同一組成を有しているとすれば、その単極電位は銅の値を示しはば 0.05 V 付近の平衡電位を示すものと考えられる。

下地温度 60°C で作成した蒸着膜について、蒸発源温度 1250°C では 277 Å 以上、また 1350°C では 205 Å 以上の膜厚の膜の平衡電位は乾燥空气中に 30 分間放置した場合 0.0 V 付近である。24 時間放置後はいずれの蒸発源温度でも厚膜の場合 0.05 V の

塊状銅の値を示す。浸漬直後の膜表面の電位はいずれも 0 V 付近で放置時間の経過に伴い表面の変化は大きくなく、膜内部に酸素吸着、化合物生成による影響が表われたものと考えられる。また蒸着速度を大きくして得られた(蒸発源温度 1350°C)膜のほうに放置時間の経過に伴う膜内部の変化が大きいものと考えられる。これは急速な膜生成に伴い、膜形成の核は多く平滑膜⁵⁾ではあるが、それだけ膜内部の歪など大きく酸素吸着または膜中への酸素ガスの固定も大きいことなどが原因であろう。

下地温度 200°C で得られた膜を空气中に 30 分間放置すると、厚膜の電位は塊状銅の平衡電位 0.05 V を示した。しかしながら 24 時間放置するとその電位は一般に貴な値を示す。これらのことはつぎのように考えられる。すなわちこの下地温度で作成した膜は多くの結晶粒界を含んでいる⁶⁾。これが放置時間の経過に伴い凝集した状態をとり、厚膜内部では過剰の吸着酸素を含まない酸化物と電解液中で

の反応をおこす。この塩化第一銅は

$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e \rightleftharpoons \text{CuCl}$, +0.29 V (対飽和甘コウ電極電位) の解離平衡を示す。これが比較的厚い膜の電位が放置時間の経過に伴い貴な値を示したものと推定される。厚膜の電位測定後、不溶性塩化第一銅の析出が認められたが、上述の推定をうらづけるものと考えられる。

下地温度 330°C で得られた膜について、そのほとんどすべての膜は溶液浸漬直後、比較的卑な電位から出発して 0.25~0.3 V (対飽和甘コウ電極電位) の平衡電位を示している。これは膜内部は微小な酸化第一銅組織を含んだ状態で結晶化しているものと思われる。これは前報¹⁾の電子回折ならびに電気抵抗測定値からも推定できる。また薄膜の場合(図 12, 13 参照), -0.1 V 付近で安定な平衡電位を示すが、これはつぎのように考えられる。酸化第一銅を完全に溶解するに足る酸素の不足、あるいは膜が再結晶化しているため、その安定度高く

の両反応の複合の割合によると思われる。

電位と放置時間との関係から下地温度 60°C で得られた膜の場合、表面層の変化は前報¹⁾の電気抵抗値の測定結果と同様に少ないことを示している。

下地温度 200°C の場合はすでに膜の結晶化は蒸着時に進んでおり、これが空气中で2時間までの間に急激に凝集し、それに伴って酸素が膜内部へ拡散し、電位の降下がおこるものと考えられる。また 2×10^{-5} mmHg の気流中では結晶粒へのガスなどの影響はさけられず、下地温度を 60°C から上昇することにより膜厚に対する平衡電位変化が大きくなったものと思われる。

再結晶化の終わっていると考えられる下地温度 330°C で得られた膜の場合、比較的厚い膜の電位は経時的な変化がほとんどない。しかし蒸発源温度 1250°C, 1350°C いずれの場合も約 500 Å より薄い膜の電位は放置時間 30 分から1時間の間に卑の値に変動する。これは前報¹⁾にのべた電気抵抗が急に増大する膜厚とも一

3) W. M. Latimer, "The Oxidation States of the Elements in Aqueous Solutions", Prentice-Hall (2-Edition) New Jersey (1952) p. 183.

4) R. A. Robinson, R. H. Stokes, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1137 (1940).

5) たとえば, R. S. Sennett, G. D. Scott, *J. Opt. Soc. Am.*, 40, 203 (1950).

6) L. Bachmann, D. L. Sawver, B. M. York, *J. Appl. Phys.*, 36, 304 (1965).

致するので、この場合結晶粒の凝集化がおこっているものと考えられる。

5 結 言

$2\sim 3\times 10^{-5}$ mmHg の空気中でガラス板上に作成した銅蒸着膜の単極電位を測定し、つぎの結果が得られた。

1. 下地温度を 60°C として作成した膜のうち、 $1000\sim 1600\text{ \AA}$ より厚い膜厚を有する蒸着膜は安定な電位を示し、空气中に放置すると膜の電位は銅の単極電位を示した。また蒸着速度の大きな

場合にはより薄い膜厚 $1000\text{ \AA}$ で銅の電位を示す。

2. 下地温度を完全に再結晶が完結する 330°C にして蒸着すると、安定な膜が得られるが、その電位は銅の単極電位より貴な電位を示す。

3. 乾燥空気中での放置時間の経過にともない薄膜は酸素の影響をより多く受け、また厚膜では凝集による効果が表われる。この傾向は下地温度の高いほど顕著である。

4. 乾燥空気中に 30 分間放置した後には単極電位の変化は少なく、膜表面に著しい変化はないものと考えられる。

アルミニウム蒸着膜の酸化と単極電位^{*1,*2}

(昭和 42 年 2 月 18 日 受理)

中西 和美・山田 大十^{*3}

アルミニウム蒸着膜を $2\sim 3\times 10^{-5}$ mmHg の真空中で作成し乾燥空気中における膜表面の変化をしらべた。すなわち重量増加速度、電気抵抗および単極電位の経時変化を測定した。

その結果蒸着膜の重量増加速度ならびに増加量は、膜作成時の下地温度および膜厚によって異なる値を示した。 80°C の下地温度で作成した場合は、ある一定の膜厚より厚い膜表面の反応性は変わらない。 300°C の下地温度で作成した膜の場合は 80°C の下地温度で作った膜より反応性に乏しいが、膜厚によって表面の反応性に变化が認められる。重量の増加率は 80°C の下地温度上に作った膜は $800\text{ \AA}$ 以下、また 300°C の場合の膜は $400\text{ \AA}$ 以下の膜厚で急激に増大する。この膜厚は電気抵抗と膜厚との関係で急激な電気抵抗の増加を示す屈折点の膜厚とほぼ一致する。

単極電位測定による表面層の酸素ガス吸着は Elovich の吸着速度式で表わされる。下地温度 80°C の場合、厚膜の吸着速度は一定であるが、下地温度 300°C の場合には膜厚によって吸着速度が異なる。また 80°C 、 300°C いずれの下地温度で得られた膜においても、平衡電位 -1.1 V より卑な値を与える膜の電気抵抗値は金属アルミニウムの抵抗値とほぼ一致した。

乾燥空気中におけるアルミニウム蒸着膜の反応性は下地温度 80°C で得られた厚膜では内部の結晶化が主であり、 300°C で得られた厚膜では吸着酸素による影響が主である。

1 緒 言

前報¹⁾にひきつづいて高純度アルミニウム蒸着膜を乾燥空気中に放置し、その膜面変化をしらべた。蒸着膜は一般に塊状物質と違い比表面積が大きく、かつ蒸着直後は格子不整を含み活性に富んでいる。現在蒸着膜は各種素子として広い応用分野をもっている。とくに Mead²⁾によって薄膜の内部トンネル効果を利用した三極素子に関する報告があった後は、さらに多くの利用分野が研究されるようになった。しかしながら種々な薄膜利用の根本問題である膜構成に及ぼす下地物質、真空度、下地温度、膜厚などの実際的な作成条件と膜面の反応性（とくに膜の空气中における経時変化）との関係には未知なことが多い。薄膜に関する報告は数多いが、その詳細な作成条件ならびに履歴が薄膜の特性に及ぼす影響について検討されてないものが多い。本研究ではとくに薄膜を取り扱うさいの基本的な問題である、薄膜の作成条件と大気中における薄膜の特性変化との関係をしらべた。

金属アルミニウムは電気化学的にはすこぶる卑な電位を有する

*1 この報文を「金属蒸着膜に関する研究(第4報)」とする。

*2 前報(第3報)、中西和美、山田大十、工化、70、1062 (1967)。

*3 Kazumi NAKANISHI, Daiju YAMADA 横浜国立大学工学部電気化学科：横浜市南区大岡町。

1) 中西和美、山田大十、70、1062 (1967)。

2) C. A. Mead, *J. Appl. Phys.*, 32, 646 (1961)。

にもかかわらず、空気中では金、銀またはニッケルなどとともにほとんど外観が変化しない。この外観の変化を防止している酸化保護膜の生成に関しては Vernon³⁾の報告によればほぼ $130\text{ \AA}$ 、また Mott⁴⁾の計算によれば $40\text{ \AA}$ の膜が生成するという。蒸着膜表面におけるこれら酸化物の生成は蒸着膜作成の条件によって異なる膜内部の格子欠陥、結晶状態および表面状態によって異なり、生成酸化物が膜の特性に及ぼす影響も異なるものと考えられる。本研究ではこのような蒸着膜面の変化をしらべるため、その酸化速度および電気抵抗を測定した。また吸着ガス、酸化物の影響を知るため、塩化アルミニウム溶液に対する蒸着膜の単極電位を測定した。これらの測定値よりアルミニウム蒸着膜の特性を検討した。

2 実 験

アルミニウム蒸着膜を $2\sim 3\times 10^{-5}$ mmHg の素素雰囲気中で真空蒸着法により作成した。真空素素雰囲気は、ベルジャー内の空気を 1×10^{-1} mmHg 程度まで排気した後素素ガスをベルジャー中に導入し大気圧とする。この操作を数回繰り返した後 $2\sim 3\times 10^{-5}$ mmHg の素素圧まで排気したものである。

生成膜の不純物は膜表面の吸着あるいは酸化など膜の特性に大きな影響を与えるものと考えられる。従来一般にはアルミニウム

3) W. H. J. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, 23, 152 (1927)。

4) N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, 35, 1175 (1939)。