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（とくに膜の空気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)。

蒸着膜はつぎのような方法で作成されている。すなわちタングステン抵抗線の上にアルミニウムをおき、このタングステン線に通電加熱してアルミニウムを蒸発させ蒸着膜を作成する。この方法では蒸発源温度は $1100\sim 1200^{\circ}\text{C}$ であり、この温度ではアルミニウム中に $22\sim 37\text{ wt}\%$ のタングステンが混入されるという⁵⁾。これは高温でアルミニウムとタングステンが合金化することが原因であると考えられるので、本研究では高温化学的に安定な酸化ベリリウムルツボを用いてアルミニウム、タングステンの直接接触をさけ蒸発を行なった。すなわち、直径 10 mm、深さ 10 mm の円錐型の酸化ベリリウムルツボ中に蒸発源アルミニウムをおき、ルツボの周囲にタングステン線を均一に巻いて通電加熱した。さらにこれを内径 25 mm、深さ 30 mm の磁製ルツボ中におき、タングステン線と磁製ルツボの間に石英粒をつめタングステン上部に石英板のふたをして、熱効率の上昇ならびにタングステンの蒸発を防いだ。蒸発熱源の概略を図 1 に示す。

図 1 蒸発源略図

a: 下地加熱用ヒーター, b: 下地ガラス板, c: 熱電対, d: シャッター, e: タングステン線, f: 石英板蓋, g: ベリリヤルツボ, h: 蒸発源アルミニウム, i: 石英塊, j: 磁製ルツボ

蒸発源には 99.999% のアルミニウムを用い、これを予熱した酸化ベリリウムルツボ中に採った。また蒸着下地には旭ガラス製の乾板用ガラス板を用いた。このガラス板は脱脂ならびに表面の均一化の目的で 60°C のクロム硫酸溶液で 30 分間処理、洗浄した後 350°C で 2 時間加熱した。重量測定ならびに電気抵抗測定用の下地ガラス板の大きさは $15\times 30\text{ mm}$ 、単極電位測定用の下地ガラス板の大きさは $5\times 50\text{ mm}$ であり、このガラス板の厚みは 1.2 mm である。なお電気抵抗測定用ガラス板には両端に、単極電位測定用のガラス板には一端にそれぞれ 5 mm 幅に藤倉化成製の銀エポキシ系導電性塗料を塗付した。下地温度は蒸着前後で温度変化の少ない低温の 80°C および再結晶温度⁶⁾ より高い 300°C の二種類とした。また下地ガラス板の位置は蒸発源から 18 cm の距離で蒸着方向に対して直角にした。蒸発源温度は 1200°C で蒸着速度は 80°C および 300°C の下地に対し、いずれもほぼ $1350\text{ \AA}/\text{min}$ であった。

得られた蒸着膜の乾燥空気中における重量変化を微量テンビンで直接秤量した。電気抵抗変化は東亜電波製電子管式抵抗測定器

試料蒸着膜 | 0.1 N AlCl_3 | sat. KCl | Hg_2Cl_2 | Hg

図 2 測定用構成電池

によって測定した。また単極電位は図 2 に示す電池を作り、横河製精密級電位差計および電子管増幅器を組み合わせで測定した。

なお膜厚は蒸着膜を空気中に放置 0.1 時間後の重量と塊状アルミニウムの比重 2.71 を用いて算出した値である。

3 結果ならびに考察

3.1 蒸着膜の重量ならびに電気抵抗の経時変化

3.1.1 重量の経時変化 下地温度を 80°C および 300°C に保って種々な厚さの蒸着膜を作成した。これらの膜の乾燥空気中

図 3 重量の経時変化

下地温度 80°C の場合

図 4 重量の経時変化

下地温度 300°C の場合

5) W. D. Clark, *J. Inst. Metal*, 66, 271 (1940).

6) H. C. H. Carpenter, C. F. Elam, *Proc. Roy. Soc.*, 100, 350 (1921).

おける重量の経時変化を図3および図4に示す。蒸着膜はいずれの場合も大気中に取り出してから初期の短い時間で急激な重量増加を示す。下地温度 80°C で作成した場合、膜厚が 2704 Å より厚い膜では放置時間 0.2 時間まで重量は増加するが、それ以上増加しなかった。またこれより薄い膜厚では膜厚の減少にしたがって重量増加の平衡到達時間は長くなり 148 Å の場合 0.4 時間であった。下地温度 300°C で作成した場合、8999 Å の膜厚では 0.4 時間、5815 Å では 0.25 時間、5185~2430 Å では 0.2 時間でその重量増加が平衡に達した。2430 Å より薄い膜厚では膜厚の減少にしたがって重量増加の平衡到達時間は徐々に長くなり、533 Å より薄い膜では平衡到達時間はほぼ 0.3 時間となった。

上述の膜厚と重量の増加率との関係を図5に示す。重量増加率は空气中放置 0.1 時間後の蒸着膜の重量に対する重量増加平衡時の重量増加量の比であらわした。蒸着膜がすべて酸化物になったとすると重量増加率は $0.889 \{ = (Al_2O_3 - 2 Al) / 2 Al \}$ になるはずである。蒸着膜表面が均質であり、表面層の生成酸化膜が均一な厚さであれば膜厚の増加に伴い増加率は一定な減少を示さねばな

図5 重量増加率と膜厚との関係

—○—: 下地温度 80°C, —●—: 下地温度 300°C

らない。80°C の下地温度で作成した場合約 1500 Å より厚い膜では重量増加率は膜厚の増加に伴い減少している。下地温度 300°C の場合は 2300~5000 Å の膜では重量増加率は減少を示し、5000 Å より厚い膜では重量増加率はむしろ増える傾向を示している。この現象は下地温度 80°C の場合、厚膜では重量増加の平衡到達時間はほぼ一定であったが、300°C の場合には 2015~5185 Å の膜厚では平衡到達時間がほぼ一定で、5815 Å および 8999 Å の膜厚では平衡到達時間が長くなったことと関連があるものと考えられる。図5にみられるように薄膜の場合は膜厚の減少に伴って急激に重量増加率は増大する。下地温度 80°C の場合は 800 Å より薄い膜で、300°C の場合は 400 Å より薄い膜で、蒸着膜全量が酸化アルミニウムを生成した場合より過剰の吸着物が存在するものと考えられる。すなわち蒸着膜生成時の下地温度が 80°C の場合は一定膜厚より厚い膜では膜表面の状態が変わらないまま膜厚が増加するが、300°C の場合は膜厚の増加に伴う表面状態は均

質ではないものと推定される。

3・1・2 電気抵抗の経時変化 前述のように蒸着膜はその作成条件ならびに膜厚の違いによって異なった重量の経時変化を示した。同様に電気抵抗も下地温度ならびに膜厚の違いによって異なった経時変化を示す。蒸着膜の電気抵抗と乾燥空気中における経過時間との関係を図6および図7に示す。蒸着膜が均質な膜であり膜表面に酸化物が生成すれば、電導有効面積が減少し電気抵抗は増加するはずである。80°C の下地温度で作成した膜は 300°C の下地温度で作成した膜に比べて、その電気抵抗は不安定な経時変化を示した。特に 1333 Å より薄い膜は経過時間に対する抵抗増加が大きく不安定であった。厚膜では電気抵抗の増加は薄膜の場合ほど大きくなく、7444 Å および 8148 Å の膜の抵抗は 0.2

図6 電気抵抗の経時変化

下地温度 80°C の場合 (図中の数字は膜厚, Å)

図7 電気抵抗の経時変化

下地温度 300°C の場合 (図中の数字は膜厚, Å)

時間までいったん減少した。300°C の下地温度で得られた膜の場合、電気抵抗の経時変化は少なく、特に 533 Å より厚い膜の抵抗はほとんど変化しない。いずれの膜も重量は 0.3~0.4 時間まで急激に増加し、平衡値に達したが、この傾向は電気抵抗の経時変化にはほとんど認められない。電気抵抗の経時変化に最も大きな作用を及ぼしているのは、膜表面へのガス吸着、または吸着後におこる 2 次的な膜面変化によるものであると考えられる。

空气中経過時間 0.1 時間後の電気抵抗と膜厚との関係を図 8 に示す。この関係は重量増加率と膜厚との関係 (図 5) に類似した関係を示している。すなわち、下地温度 80°C で得られた膜の電

図 8 電気抵抗と膜厚との関係

—○—：下地温度 80°C，—●—：下地温度 300°C

気抵抗の膜厚に対する勾配の変化は 2000 Å およびわずかではあるが 700 Å 付近で認められる。また 300°C の下地温度で作成した膜の電気抵抗の膜厚に対する勾配の変化は 1000 Å 付近および 500 Å 付近で明らかに認められる。重量増加率と膜厚との関係 (図 5 参照) においても、下地温度 80°C の場合はほぼ連続的な関係が得られたが、下地温度 300°C の場合には屈折点が認められている。また重量増加率の急激に増大する膜厚、すなわち過剰なガス吸着量を示しはじめる膜厚は下地温度 80°C の場合は 300°C の場合ほど明確ではないが、80°C の場合には 800 Å、300°C の場合には 400 Å であり、この膜厚は電気抵抗と膜厚との関係における屈折点の膜厚とほぼ一致する。

3.2 蒸着膜の単極電位

アルミニウム蒸着膜はその作成条件ならびに膜厚の違いによって前述のようにその重量ならびに電気抵抗は空气中に放置すると種々な経時変化を示した。蒸着膜は空气中に放置するとその表面だけでなく膜の種類によっては内部にも変化がおこるものと考えられる。この現象を解明するための一つの方法として表面溶解に伴う、膜の単極電位を測定した。前述の重量ならびに電気抵抗測定のために用いた作成条件でアルミニウム蒸着膜を作成し、図 2 に示した電池を構成し、25°C でその単極電位を測定した。なお用いた 0.1 N 塩化アルミニウム溶液の pH は 3.25 である。

3.2.1 単極電位と浸漬時間との関係 蒸着膜の単極電位と浸

漬時間との関係を図 9~14 に示す。空气中放置時間 0.1 時間後の場合は図 9 および図 10 にみられるように 80°C ならびに 300°C のいずれの下地温度で得られた膜の単極電位も浸漬時間の経過に伴い変化する。またいずれの下地温度の場合も膜厚によってその平衡電位は異なる値を示す。薄い膜厚の場合、80°C の下地温度で得られた膜の電位は下地温度 300°C で得られた膜の電位に比べて卑な値を示した。すなわち下地温度 80°C で得られた膜厚 44 Å の膜の電位は 300°C で得られた膜厚 63 Å および 130 Å の膜の電位と等しい -0.05 V であり、また 80°C で得られた膜厚 370 Å の膜は 300°C で得られた膜厚 440 Å および 533 Å の膜の電位とほぼ等しく -0.7 V である。さらにこれら膜の電位

図 9 電位と浸漬時間との関係

下地温度 80°C，放置時間 0.1 hr

—○—：膜厚 44 Å，—●—：膜厚 148 Å，—⊗—：膜厚 370 Å，
—○—：膜厚 1222 Å，—●—：膜厚 1333 Å，—△—：膜厚 1630 Å，
—▲—：膜厚 4741 Å，—□—：膜厚 7444 Å

図 10 電位と浸漬時間との関係

下地温度 300°C，放置時間 0.1 hr

—○—：膜厚 63 Å，—●—：膜厚 130 Å，—⊗—：膜厚 449 Å，
—○—：膜厚 533 Å，—●—：膜厚 889 Å，—△—：膜厚 2015 Å，
—▲—：膜厚 5185 Å，—□—：膜厚 8999 Å

は、浸漬直後の電位においても平衡電位においても 300°C の下地温度で作成した場合は 80°C の場合に比べて膜厚変化に伴う電位変化の広がりが大きくなった。また -0.9 V より卑な平衡電位をあたえる厚膜では、平衡電位に達する時間は下地温度 80°C の場合は 4 分から 10 分であるが、 300°C の場合は 2 分であった。

空气中に 0.5 時間放置した場合の蒸着膜の単極電位と浸漬時間との関係は図 11 および図 12 にみられるように放置時間 0.1 時間の場合と類似した傾向を示すが、厚膜の電位は 0.1 時間の場合のそれより安定であった。また薄膜では放置時間 0.1 時間の場合に比べて比較的短時間で測定不能となる傾向があった。放置時間 0.1 時間の場合と同様に 80°C の下地温度で作成した場合には

$370\text{ \AA}$ より厚い膜厚で、 300°C の場合は $533\text{ \AA}$ より厚い膜厚でその電位は浸漬時間の経過とともに卑になった。これらの膜厚より薄い薄膜ではその電位は浸漬時間の経過に対し不変もしくは貴になることが認められた。厚膜の平衡電位は 80°C の下地温度で得られた膜では -1.00 V から -1.20 V の間の、また 300°C の場合には -1.05 V から -1.25 V の間の値を示している。この傾向は放置時間 0.1 時間の場合より顕著で、一定範囲内の電位を示した。平衡電位に達する時間は放置時間 0.1 時間の場合よりながく、 80°C の下地温度で得られた膜の場合には 6~12 分、 300°C の場合には 3~6 分であった。

放置時間 48 時間の場合の蒸着膜の電位と浸漬時間との関係は

図 11 電位と浸漬時間との関係

下地温度 80°C ，放置時間 0.5 hr

—○—：膜厚 $44\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $148\text{ \AA}$ ，—⊗—：膜厚 $370\text{ \AA}$ ，
—○—：膜厚 $1222\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $1333\text{ \AA}$ ，—△—：膜厚 $1630\text{ \AA}$ ，
—▲—：膜厚 $4741\text{ \AA}$ ，—□—：膜厚 $7444\text{ \AA}$

図 12 電位と浸漬時間との関係

下地温度 300°C ，放置時間 0.5 hr

—○—：膜厚 $63\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $130\text{ \AA}$ ，—⊗—：膜厚 $449\text{ \AA}$ ，
—○—：膜厚 $533\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $889\text{ \AA}$ ，—△—：膜厚 $2015\text{ \AA}$ ，
—▲—：膜厚 $5185\text{ \AA}$ ，—□—：膜厚 $8999\text{ \AA}$

図 13 電位と浸漬時間との関係

下地温度 80°C ，放置時間 48 hr

—○—：膜厚 $44\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $148\text{ \AA}$ ，—⊗—：膜厚 $370\text{ \AA}$ ，
—○—：膜厚 $1222\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $1333\text{ \AA}$ ，—△—：膜厚 $1630\text{ \AA}$ ，
—▲—：膜厚 $4741\text{ \AA}$

図 14 電位と浸漬時間との関係

下地温度 300°C ，放置時間 48 hr

—⊗—：膜厚 $449\text{ \AA}$ ，—○—：膜厚 $533\text{ \AA}$ ，—●—：膜厚 $889\text{ \AA}$ ，
—△—：膜厚 $2015\text{ \AA}$ ，—▲—：膜厚 $5185\text{ \AA}$ ，—□—：膜厚 $8999\text{ \AA}$

図 13, 図 14 にみられるように下地温度の違いによって電位変化は明確な相違を示した。80°C の下地温度で作成した膜の場合、膜厚の違いによって電位変化は 2 群にわけられる。すなわち 370 Å より厚い膜厚を有する膜ではほぼ -0.6 V の浸漬直後の電位から -1.0~-1.1 V の平衡電位まで変化する。これに対し薄膜 (44 Å, 148 Å) ではほぼ -0.1 V の貴な電位を示した。下地温度 300°C の場合は膜厚が薄くなるに伴って平衡電位は貴な値を示した。しかしながら 449 Å より厚い膜厚を有する膜では浸漬直後の電位はほぼ -0.6 V 付近で、80°C の場合の膜のそれと大きな相違はない。薄膜 (63 Å, 130 Å) は液中における溶解がはやいため、電位の測定は不能であった。また 80°C, 300°C いずれの下地温度で得られた膜とも平衡電位に達する時間は空气中放置時間の経過に伴って長くなる。この場合にも下地温度 80°C の場合は 12 分, 300°C の場合は 6~10 分となった。

3.2.2 単極電位と空气中放置時間との関係 溶液に浸漬直後の電位の値は膜表面の溶出もほとんどなく膜表面の構造因子による影響を多くもったものであると考えられる。しかしながらこの値は電極の浸漬動作による液のかきまぜなどのため不安定な要素を含んでいる。電位測定の結果浸漬 1 分後の電位はかきまぜ効果の影響も治まり、かつ比較的膜固有の表面層の電位を表わしているものと考えられる。この電位と乾燥空气中の放置時間との関係を図 15 および図 16 に示す。

下地温度 80°C で作成した膜の電位変化は図 15 にみられるように、厚膜 (370~8148 Å) の電位はいずれも約 -0.9 V から約 -0.65 V までほとんど同じような過程で変化している。薄膜 (44 Å) の電位は放置時間に対する変化が認められずほぼ -0.05 V の値を示した。また膜厚 148 Å の膜の電位は放置時間 0.1~1 時間では厚膜の電位に近い -0.7 V であるが、放置時間 2 時間以上では薄膜 (44 Å) の電位に近い貴な値を示した。

下地温度 300°C の場合単極電位と放置時間との関係は図 16 にみられるように 80°C の場合と違い、電位は膜厚によって異なる

図 15 電位と空气中の放置時間との関係

下地温度 80°C, 浸漬 1 min の電位

—○—: 膜厚 44 Å, —●—: 膜厚 148 Å, —×—: 膜厚 370 Å,
—○—: 膜厚 1222 Å, —●—: 膜厚 1333 Å, —△—: 膜厚 1630 Å,
—▲—: 膜厚 4741 Å, —□—: 膜厚 7444 Å, —■—: 膜厚 8148 Å

図 16 電位と空气中の放置時間との関係

下地温度 300°C, 浸漬 1 min の電位

—○—: 膜厚 63 Å, —●—: 膜厚 130 Å, —×—: 膜厚 449 Å,
—○—: 膜厚 533 Å, —●—: 膜厚 889 Å, —△—: 膜厚 2015 Å,
—▲—: 膜厚 5185 Å, —□—: 膜厚 8999 Å

変化を示した。放置時間の初期では電位の値は膜厚によって異なるが、533 Å より厚い厚膜の電位は放置時間 100 時間で -0.65~-0.75 V の値を示した。また膜厚 889~2015 Å の膜は下地温度 80°C で得られた厚膜 (370~8148 Å) と類似した電位を示した。

3.2.3 単極電位の膜厚による変化 単極電位と膜厚との関係を図 17 および図 18 に示す。ただし電位の値は浸漬 1 分後の電位である。下地温度 80°C で作成した膜の電位と膜厚との関係は図 17 にみられるように、膜厚の増加に伴って電位は卑になり、ある膜厚以上で一定になる。この一定値となる膜厚は放置時間によって異なる。すなわち放置時間 0.1, 0.5, 1, 24 および 100 時間に対し、一定値となる膜厚はそれぞれ 1500, 1200, 800, 500

図 17 電位と膜厚との関係

下地温度 80°C, 浸漬 1 min の電位

—○—: 放置時間 0.1 hr, —●—: 放置時間 0.5 hr, —○—: 放置時間 1 hr,
—●—: 放置時間 24 hr, —×—: 放置時間 100 hr

図 18 電位と膜厚との関係

下地温度 300°C, 浸漬 1 min の電位

—○—: 放置時間 0.1 hr, —●—: 放置時間 0.5 hr, —○—: 放置時間 1 hr,
—●—: 放置時間 24 hr, —⊗—: 放置時間 100 hr

および 400 Å である。またこの一定となる電位の値は放置時間 0.1, 0.5, 1, 24 および 100 時間に対しそれぞれ -0.98 , -0.87 , -0.83 , -0.71 および -0.61 V であった。

下地温度 300°C で作成した膜の電位と膜厚との関係は図 18 にみられるように膜厚の増加に伴って卑になる。放置時間 100 時間の場合に電位はある膜厚以上で一定値となったが、放置時間が短い場合には電位は一定値とはならなかった。しかしながら膜厚増加に伴って電位が急に変化する点は認められる。この変化する点の膜厚はほぼ 700 Å で、放置時間が長くなると厚くなる傾向が認められる。

3・2・4 単極電位のまとめ アルミニウムの標準単極電位は -1.66 V で、いま 0.1 N 塩化アルミニウムの平均活量係数を 0.4⁷⁾ とすると、その対飽和甘コウ電極電位はほぼ -2.03 V である。しかしながらアルミニウムの活性が高いため純アルミニウムのみの電位の測定は困難である。実測値は Hagyard ら^{8), 9)} ならびに Plumb¹⁰⁾ の報告しているように、水素イオンなどの影響を受けて -1.66 V より貴な値になっている。

本研究においても雰囲気酸素による影響が比較的少ないと考えられる放置時間の短い厚膜の電位でも、標準単極電位に比べて貴な値を示している。すなわち放置時間 0.1 時間後の厚膜の場合、表面層溶解後の膜の電位は -1.3 V である。この測定値は Plumb¹⁰⁾ によって報告されている無酸化アルミニウムの電位 (アルミニウムイオン濃度 0.1 mol および 0.001 mol の溶液に対し、その電位はそれぞれ -1.28 V および -1.32 V) の中間の値と一致する。したがってこの測定値 -1.3 V で表わされる面は酸化層の影響が少ないアルミニウム面であると考えられる。

溶解の条件が一定であって溶液中の浸漬時間に伴う電位変化が膜の種類によって異なっているのは、膜の表面状態の多様性を示している。下地温度 80°C で作成した膜の場合、300 Å より薄い薄膜を除いて膜厚 300~8000 Å の膜の電位がほぼ類似した値を示すのは、これらの膜が同じような変化過程をとっているものと考えられる。しかし 300°C の下地温度の場合は膜厚の増加に伴って酸素による影響が膜内部にまで及んでいるものと考えられる。

下地温度を変えて作成した膜の平衡電位および電位平衡到達時間から、蒸着膜に及ぼす酸素の影響はつぎのように考えられる。いずれの下地温度で得られた膜もごく薄い膜は酸素の影響を多く受けて貴な電位を示す。この場合下地温度 300°C で得られた薄膜は 80°C の場合の薄膜に比べてより多く酸素の影響を受け貴な電位を示し、また溶液中では不安定な電位を示している。しかしながら厚膜ではこの傾向は逆になっている。すなわち、下地温度 300°C で得られた厚膜は 80°C の場合の厚膜に比べて電位平衡到達時間は短かく、かつ溶液中では安定な電位を示している。また平衡到達時間は、下地温度 300°C で得られた膜の場合膜厚の増加に伴ってやや長くなっているが、80°C の場合は膜厚に関係なく一定であった。これはアルミニウム膜の結晶化が下地温度によって異なり、酸素に対する反応性は結晶化の進んでいない 80°C の下地温度上の膜がより大きく、かつ 300°C の場合は結晶化していることにより、膜の反応性は小さいが膜厚増加による結晶粒界の影響が大きくなってくるため酸素吸着量が増大し、これが電位に表われたものであろう。

化学吸着におけるガス吸着量と時間との関係は Elovich^{11), 12)} によれば

$$q = 1/\alpha \ln(t + t_0) - 1/\alpha \ln t_0$$

ただし q : 吸着量, t : 時間, t_0 : $1/\alpha a$, α, a : const.

Taylor ら¹³⁾ は酸化亜鉛、酸化マグネシウムにおける水素吸着に対してこの吸着式が適用されることを報告している。膜表面層の電位変化量はこの吸着量に比例するものと考えられる。いま上述の単極電位の値(対飽和甘コウ電極電位) -1.30 V を基準としてこの値からの電位変化量を算出し、上述の吸着式に適用した。下地温度 80°C で得られた膜のうち、300 Å より厚い膜の電位変化はほぼ同じで、 $\alpha = 25.0$ となった。この場合膜厚の違いによる吸着速度の変化はないものと考えられる。また 300°C の下地温度の場合、449~5185 Å の膜厚を有する膜に対し α の値は 71.4~14.1 となる。これら膜のうち膜厚 1000~2000 Å の膜は $\alpha = 25$ となった。したがって膜厚 1000~2000 Å の膜の酸素ガス吸着速度は、下地温度 80°C で得られた厚膜の吸着速度とはほぼ等しいものと考えられる。

表面層の状態を示す浸漬 1 分後の電位と膜厚との関係からつぎのような結果が得られている。80°C の下地温度で得られた膜の電位はある一定の膜厚以上で一定値となり、この膜厚は放置時間の長いほど薄くなっている。このことは表面層での酸化あるいは酸素吸着による電位変化をあらわすと同時に、放置時間の経過に伴って膜内部が結晶化し安定化するものと考えられる。しかるに

7) C. M. Mason, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1638 (1938); 63, 220 (1942).

8) T. Hagyard, J. R. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2288 (1961).

9) T. Hagyard, M. J. Prior, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2295 (1961).

10) R. C. Plumb, *J. Phys. Chem.*, 66, 866 (1962).

11) S. Y. Elovich, G. M. Zhabrova, *Zh. Fiz. Khim.*, 13, 1761 (1939).

12) S. Roginskii, Y. Zelodovich, *Acta Physchim. (U. R. S. S.)*, 1, 554 (1934).

13) H. A. Taylor, N. Thon, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 4169 (1952).

再結晶化の終わっていると考えられる 300°C の下地温度で得られた膜の場合一定な電位を示す膜厚は存在しない。しかし膜厚変化に伴う電位の勾配が急変する点があり、この点の膜厚はほぼ一定であるが、放置時間の経過に伴いやや厚くなっている。これらの結果から、蒸着膜の電位に著しい影響をあたえる因子は、下地温度 80°C の場合は膜の結晶化であり、下地温度 300°C の場合は吸着酸素であると考えられる。

4 結 言

アルミニウム蒸着膜を $2\sim3\times10^{-5}$ mmHg の窒素雰囲気中で作成し、その乾燥空気中における重量、電気抵抗ならびに単極電位の変化をしらべつぎのような結果を得た。

下地ガラス温度の違いによって反応性の異なる膜が得られる。すなわち、下地温度 80°C で作成した場合、1500 Å より厚い膜

は膜厚にかかわらずほぼ一定な重量増加を示すが、300°C の場合には膜厚により重量増加に変化が認められる。

電気抵抗と膜厚との関係において電気抵抗は膜厚増加に伴って減少し、その勾配が急変する点が二点みとめられる。この第一屈折点の膜厚は、重量増加率の急に増大する膜厚とほぼ一致する。

単極電位の浸漬初期の値は膜表面の反応性を示している。これは重量増加における初期の変化に対応している。平衡電位は膜内部の組成を暗示し、電気抵抗と膜厚との関係における各屈折点の組成に対応するものと考えられる。

下地温度 80°C で得られた膜の経時変化は膜内部の結晶化による影響が主であり、300°C の場合は雰囲気中の酸素吸着の影響が主であると考えられる。

本研究を遂行するにあたり協力いただいた中村孝夫、渡辺寿勝の両君に感謝する。

フェリシアン-フェロシアン酸化還元系を用いた燃料電池^{*1}

(昭和 42 年 1 月 6 日 受理)

高橋 不二雄・水口 純・鈴木 周一^{*2}

ブドウ糖を燃料とする燃料電池において、前報で報告したマンガン系に代り、アニオンであり、酸化還元電位が卑であるフェリシアン-フェロシアン系を使用した。電池の端子電圧を高くするため、カソード液に H_2SO_4 、アノード液に NaOH を用いた。酸化還元系のアニオンのカソードへの泳動を少なくするため、隔膜にカチオン交換膜を用いた。

その結果、カソードにカーボン（酸素）極が使用でき、電流密度は高いこと、放電中フェロシアンはアノードで酸化され、フェリシアンになること、高濃度のアルカリ溶液中でブドウ糖はフェリシアンによって完全酸化されることなどがわかった。この反応はつぎのように示される。

1 緒 言

前報に引続きブドウ糖を燃料とする燃料電池の製作を目的として、前報のマンガンの酸化還元反応をアノード反応に利用した場合¹⁾についてさらに検討を加え、マンガンイオンにかわる酸化還元系を探索した結果を報告する。マンガンイオンを酸化還元系としてアノード反応に用いた場合、つぎの点が問題になる。すなわち (1) カソードにカーボン（酸素）極を使うためにはマンガンの酸化還元電位はあまりに貴であるため端子電圧を高くできない。(2) マンガンイオンはカチオンであるため、カソードに向かって泳動する。(3) 素焼隔膜を用いるとイオンの拡散、泳動のためアノード液の pH を一定に保つのはむずかしい。

著者らは上記 (1), (2) の問題点を解決するため、酸化還元電位ができるだけ卑であるアニオンの酸化還元系として、しかもブドウ糖を容易に酸化できるものとして、 $\text{Fe(CN)}_6^{4-} \longrightarrow \text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{e}^-$ (0.36 V) または $3\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_3^- + 2\text{e}^-$ (0.54 V) の使用を考えた^{2,3)}。いずれの場合もアルカリ溶液中で反応するが、糖の酸化に対してはあまり差がないようなので、酸化還元電位が

より卑であるフェリシアン系をとり上げることにした。フェリシアンによる単糖の酸化は量論的ではなく²⁾、過酸化を起こしやすい。著者らはこの点に注目し、過酸化を極端に進めることによってブドウ糖の完全燃焼することを期待した。それが可能ならばつぎの反応式に従い、燃料としてのブドウ糖をアルカリ溶液中でフェリシアン-フェロシアン系を用いて燃焼し、電池反応を行なわせることができるはずである。

カソードにカーボン（酸素）極を使うとき、その酸化還元電位はネルンストの式に従い pH の低いほど高くなる。一方、アノードにおいてはフェリシアンによるブドウ糖酸化のため、アルカリ性で、pH は高いほど反応速度の増すことがわかっている⁴⁾。そのため素焼隔膜のかわりにカチオン交換膜を用いるのが得策であ

*1 この報文を「生体反応を模した電池（第 5 報）」とする。

*2 Fujio TAKAHASHI, Jun MIZUGUCHI, Shuichi SUZUKI
東京工業大学資源化学研究所：東京都目黒区大岡山。

1) 高橋, 水口, 鈴木, 工化, 70, 296 (1967)。

2) W. Pigman, "The Carbohydrates", Academic Press Inc. Publishers, New York (1957)

3) 日本化学会編, "実験化学講座 23 卷", 丸善 (1957) p. 414.

4) R. K. Srivastava, N. Nath, M. P. Singh, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 833 (1966)。