

表面技術の最近の進歩

馬 場 宣 良

中央大学理工学部 112 東京都文京区春日 1-13-27

(1994年 8 月17日受理)

Recent Progress of Surface Technology

Nobuyoshi BABA

Faculty of Science and Engineering, Chuo University
1-13-27 Kasuga, Bunkyo-ku 112

(Received August 17, 1994)

最近の表面技術の進歩について真空蒸着やスパッタリングのようなドライプロセスと電気めっき、陽極酸化のようなウェットプロセスに大別して解説した。前者のドライプロセスはクローズドシステムの容器中でガス反応により行われるのが一般で、この分野の進展は主にその装置の開発と価格によって普及の度合いが決まったといつてよい。密閉容器中の反応であるため、その中で行われる反応をモニターするための測定装置も付随して重要である。このようにして表面分析装置の開発と共に進歩してきた。一方ウェットプロセスは電解質溶液中の化学反応が中心であるので、水溶液の化学である錯体化学、電気化学の基礎理論と共に進展してきた。大気開放下での反応が一般的であるが、最近の特長として完全密閉型の非水溶液反応や高温高压条件での水熱反応も現れてきている。

1. はじめに

現在用いられている多くの材料が材料バルクの性質のみならずその表面処理によってそれぞれ特異の機能を發揮している。たとえば印刷技術も表面処理のひとつであるが、現在では空気と水以外の表面には何にでもパターンを印刷できるといわれている。このことは表面処理の可能性がいかに広いかということを如実に表わしている言葉といえよう。

表面処理は材料を成形し必要な加工を行った後、最終的に表面に加工を施して付加価値を高める技術である。その方法は大きく分けてドライプロセスとウェットプロセスになる。それぞれ特長と欠点があるがお互いに補い合つて表面処理技術の2本柱となっている。つぎにこれらのプロセスについての概観を述べるが、紙面の都合ですべてを網羅することはできないので、各個技術のうちいくつかのトピックスを選んで紹介する。

2. ドライプロセス

このドライプロセスは表面処理を閉じられた容器の中

で行う。容器の中は真空、減圧ガス、または特殊な反応性のガス雰囲気中で被処理材料の表面にさまざまな処理を行う。真空蒸着はその代表で真空中で被覆材料を蒸発させて被処理材料の表面に付着させる。したがって蒸発させる材料としては蒸気圧が高いものが有利である。加熱するので熱によって変質あるいは分解するような物質は適さない。そこで一般に有機物質は真空蒸着の材料の対象とはならない。ただ、フタロシアニン錯体は例外といえよう。また、高融点金属も真空蒸着には適しない。

加熱の方法としては抵抗線による加熱方式は古くから使われていたが、最近では電子ビーム加熱、高周波加熱、レーザービーム加熱などの方式ができています。

ドライプロセスのうちで真空蒸着法は蒸着される粒子は熱運動によるエネルギーをもって被処理材料表面にぶつかるのであるが、飛出す粒子のもつエネルギーの大きさの順によってつぎのような方法がある。真空蒸着<スパッタリング<イオンブレイディング<イオン注入。

スパッタリングにおいては減圧アルゴン雰囲気において加速されたアルゴンイオンがターゲットに衝突し、ターゲットの粒子をたたき出して被処理材料表面に衝突

させる。また、イオンブレイティングにおいてはイオン化した粒子に電場を与えて加速し、被処理材料表面に引き付ける。そしてイオン注入法においては非常に高電場で加速されたイオンを被処理材料表面に衝突させ、材料表面からその内部にまで潜り込ませる。このドライプロセスにおいては飛出した粒子のもつエネルギーが大きいほど材料表面との密着性が向上するといわれている。図1に粒子のもつエネルギーと処理温度との関係を示す。

ドライプロセスのもうひとつの大きな分野は化学蒸着法(CVD)である。容易に気化するような化学薬品を熱分解、不均化反応あるいは光化学反応やプラズマ重合反応などによって被処理材料の表面に析出物薄膜をつける。また、ドライプロセスの一分野であるドライエッチングにおいては化学反応によって発生した腐食性ガスによって被処理材料の表面を浸食する。

CVD法による薄膜作製で最も大きな進展を見せたのは、グロー放電分解反応によるアモルファスシリコン太陽電池であろう。CVD装置の中に SiH_4 、 PH_3 、 B_2H_6 などの反応性ガスを導入し、グロー放電によって200～300℃の基板上にアモルファスシリコン半導体膜を堆積させる。

ドライプロセスは原則的にバッチ処理になるため生産性はウェットプロセスより劣るという欠点がある。また、真空にしたり、高い電圧を与えてイオン化させ粒子を加速させることが必要なため多くのエネルギーが必要である。一方、特長として蒸発させる成分組成が簡単なので制御性に優れている。純度の高い被覆物が容易に得られるなどがある。

MBE、ALEはドライプロセスの極限技術である。オングストロームのオーダーで原子を積層し、熱平衡では存在しえない組成の材料薄膜を作製することができる。

3. ドライプロセス表面処理の応用例

ドライプロセスは前述のように技術の進歩のほとんど

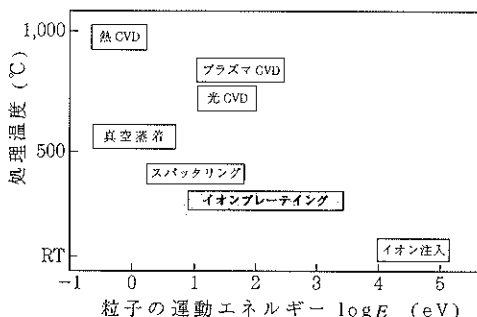


図1 各種ドライプロセスの処理温度と粒子の運動エネルギーとの関係

が装置の開発にあるのでここでは処理された製品の機能を中心に簡単に述べる。

反応性スパッタリングでは金属をはじめ、金属酸化物、窒化物、硫化物、炭化物、セラミックスなど有機物を除いてさまざまな物質が薄膜化されている。その中でエレクトロクロミズム用の Blue SIROF²⁾というものがあるが、これは酸化イリジウム薄膜を反応性スパッタリング法で作った青色の IrOx 薄膜でエレクトロクロミズムを示す機能膜である。

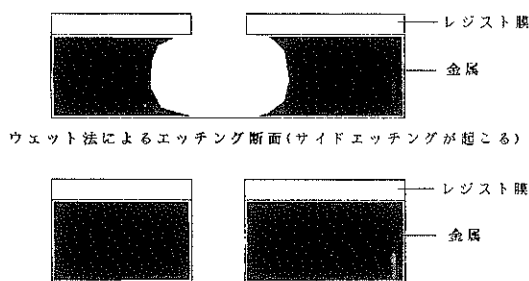
イオンブレイティング法では TiC 、 TiN などの硬質膜の析出が広く工業化されている。

その他では ZrN 、 WN 、 NbC 、 TaC 、 LaB_6 、 NbB_6 など各種化合物があり、硬質工具、電子機器、着色装飾などに用いられている。

CVDにはさまざまな方式があるが、この中でMOCVDは金属カルボニルやアルコキシドなどの有機金属化合物を用いるものであり、高純度金属を得たり、触媒を担持させたりすることに応用される。光CVDでは加熱を炭酸ガスレーザーで行い、試料表面を局所的に加熱析出させることができる。燃焼CVDによるダイヤモンド薄膜はメタンの燃焼を基本としている。

イオンエッチングはプラズマで活性化するCVDの一種である。シリコン半導体表面のエッチングには最初はフッ化水素酸系の腐食液を用いるウェットプロセスであったが、最近では CF_4 、 CHF_3 、 C_3F_4 、 CCl_4 などの反応性ガスを導入しプラズマによるドライエッチングが行われている。ドライエッチングの特長はエッチングの方向性があることで、そのため図2のようにエッチングがフォトレジスト膜の下に潜りこむようにして進行するいわゆるサイドエッチングが発生せず、パターンの精度が保持されることである。

イオン注入は1970年代からシリコン半導体のp-n接合を作るために広く利用されており、現在ではその装置は広く普及している。イオン注入法では荷電粒子の直進性を利用して微細パターンニングも兼ねているので、超



ドライ法によるエッチング断面

図2 ウェットおよびドライエッチング法の比較

LSIの製造には欠かせない技術となった。表面改質の目的としては表面硬化、着色、絶縁性、導電性などの物理的效果と、濡れ性、電極触媒など化学的效果とが期待できる。対象物としては金属、セラミックス、ポリマー、生体材料、炭素材料などが試みられている。

たとえば岩木ら³⁾はアルミニウム金属の表面に窒素イオン注入を行い絶縁性の表面を形成したり、フッ化カルシウム結晶表面にクロムイオンを注入して蛍光性を付与した。

イオン注入を薄膜に行い、薄膜全体に合金を形成させるような場合にはイオンビームミキシング法と呼ばれている。また、イオン注入と真空蒸着法とを組合せたものはダイナミックミキシング法と呼ばれ、AlN, c-BN, TiNなどの生成が成功しており、イオン注入の用途が拡大した。さらにアルゴンイオン注入によって表面の清浄化を行う技術も行われてきている。

4. ウェットプロセス

4.1 ウェットプロセスの特長と欠点

原則的には水溶液中の化学反応、または電気化学反応によって被処理材料表面に析出膜をつける、あるいは化成皮膜 (conversion film) をつける方法である。古くから行われてきた技術で電気めっき、化学めっき、陽極酸化、化成皮膜などがある。生産は以前はバッチ式でほとんど手作業であったが、最近ではコンピュータコントロールの連続式で、特にハードディスクのめっきのように塵埃をさらうものではクリーンルームの中での完全自

動の連続作業になっているものもある。

ウェットプロセスの欠点は溶液成分の組成が一般的には複雑で制御が難しく、時には溶液そのものが特許やノウハウとなっており、企業秘密の部分が多いことである。さらに洗浄水を多く必要とし、その廃液処理も問題がある。しかしドライプロセスのように高価な装置と多くのエネルギーを必要とせず、連続作業が容易なので生産性、コストパフォーマンスに優れている。

4.2 前処理の重要性について

あらゆる表面処理技術に表面の前処理はきわめて重要である。極言すれば表面処理の成否の鍵は前処理にあるといっても過言ではない。前処理が不適切であると、析出膜にまだらができる、密着性がわるい、すぐに剥がれる、最悪の場合は皮膜が析出しないなどのトラブルが生じる。一般に前処理はウェットプロセスで行われることが多いが、最近ではイオンシニングといってアルゴンガスのスパッターリングによって表面を浸食する完全ドライプロセスも行われるようになってきた。前処理は独立では存在しえず、メインな表面処理に付随してその直前に行われなければならない。場合によってはメインの処理後クレーラッカー塗装、防錆処理などを行うものもある。

5. ウェットプロセス表面処理の応用例

5.1 電気めっき (含む非水めっき)

現在電気めっき法では表1の太枠内に示されるような金属が純金属の形で電析させることができる。合金の

表1 周期律表でみる金属電析の分類

周期	I	II	d グループ (遷移元素)										p グループ (典型元素)						
1	H	He											III	IV	V	VI	VII	O	
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																

ランタン系列	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
アクチニウム系列	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

太枠で囲まれた中の元素は水溶液から純金属の析出が可能
網掛けの元素は非水溶液から純金属の析出が可能
合金めっきの場合は殆どすべての金属および準金属の析出が可能

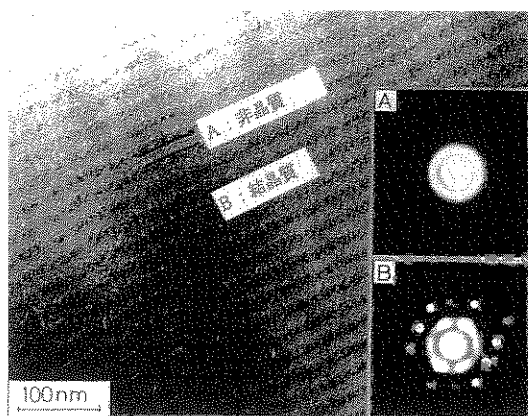


図3 Ni-Co-B系の多層膜断面の透過電子顕微鏡写真と電子線回折図(渡辺らによる)

形ではもっと多様な金属成分が電析できる。現在すでにめっき法によって各種プリント配線基板や半田めっき、リードフレーム部の金めっき、ハードディスクの下地Ni-Pめっき、磁気ヘッドの作製などが行われてきている。さらに機械部品としても電気剃刀のブレードや圧力ゲージのベローズのようなものから、最近ではマイクロマシンの微細加工法にもめっき法が用いられ話題となっている。

このようにして最近では結晶質/アモルファスの多層膜⁴⁾を作ることにも可能になった。ここでは渡辺らが開発したソフト磁性の多層膜の作製について紹介する。これはトルクセンサーや磁気ヘッドに応用できる。図3はNi-Co-B 3元合金の結晶質/アモルファス多層膜の断面図で各層の厚さは125Åである。

磁気記録媒体薄膜に必要な物性の一つに磁化容易軸の方向性がある。磁性めっきにおいてはこの軸を揃えることが基本的に重要であり、これはめっき条件、特に微量の添加剤が光沢めっきにおける光沢剤のように大きな働きをもっている。逢坂ら⁵⁾によるとめっき液中にレニウム化合物(過レニウム酸アンモニウム)を微量添加することできわめて配向性のすぐれた磁性膜が得られると報告されている。

電流波形を制御して機能膜を得る方法としてPRめっきがある。電源の容量が大きいものは非常に高価になるので、あまり大きなものを扱わない貴金属関連の、金めっきにおいてかなり実用化された。また、機能性酸化イリジウム薄膜を得るために吉野らはイリジウムのスルファート錯体水溶液を周期的に極性反転する電流(PR)で電解することによって電極上に優れたエレクトロクロミック特性を有する酸化イリジウム薄膜を析出させる方

法を見出し、これをPRIROFと名付けた⁶⁾。以下にその作成条件を示す。

Electrolyte : 2g/l Ir₂(SO₄)₃

Bath Temp. 60℃, PR周期 1/12Hz (+1.8V -2.1V)

最近では湿式の電気めっき法によってGa-As半導体表面にSchottky接触をつくる方法も発表された⁷⁾。

アルミニウムは有用な金属であるが、電気化学的に活性な金属であるために水溶液から電気めっきできないという大きな欠点がある。Siemens社のR. Dötzerはかなり以前からアルミニウムの常温製錬を目的とした非水アルミめっき法を開発し、これにSIEGAL PROCESSと名付けていたが、この浴は可燃性の有機溶媒を用い完全密閉状態で作業しなければならなかった。最近では高橋ら⁸⁾がブチルピリジニウム塩化物-塩化アルミニウム系の錯体常温熔融塩浴によるアルミニウムめっき浴を開発し、緻密でピンホールのないめっきを得ているので、これは後処理としての陽極酸化処理も可能にしている。この熔融塩の融点は35℃以下と非常に低くほとんど常温に近い条件でアルミニウムの電気めっきが可能となった。

〔参考〕	SIEGAL Process	トリエチルアルミニウム-
		NaF-トルエン系 浴
NBS	Process	塩化アルミニウム-LiAlH ₄
		-エーテル系 浴
高橋らの浴		塩化アルミニウム-ブチル
		ピリジニウムクロライド

5.2 化学めっき(無電解めっき)

プラスチックの表面上に金属をめっきするには外部から電気を与えることはできないので無電解めっき法を用いる。自動車部品、プリント配線基板などエレクトロニクス部品、家電製品など多くの分野で無電解ニッケル、銅、金、錫、鉛めっきが行われている。また、合金としてNi-P、Ni-Co-Pなど磁性金属のアモルファス合金の無電解めっきが多く研究されてきている。

無電解めっき液の成分には金属イオン供給源である金属塩、還元剤およびpH調製剤の三つが必要である。また、還元反応が必要な表面上でのみ起こるように被処理物の表面をあらかじめ塩化スズとパラジウム化合物などで活性化処理をする(触媒を付与する)ことも必要である。析出物には還元剤に用いられた成分、多くの場合リン(P)またはホウ素(B)が含まれ、純粋な金属析出物は得られない。これはアモルファス状態を得るのに適した条件を与えることになる。

5.3 陽極酸化

アルミニウムの陽極酸化技術は1970年代電解着色技術がアルミ建材の表面処理に応用されるようになって著

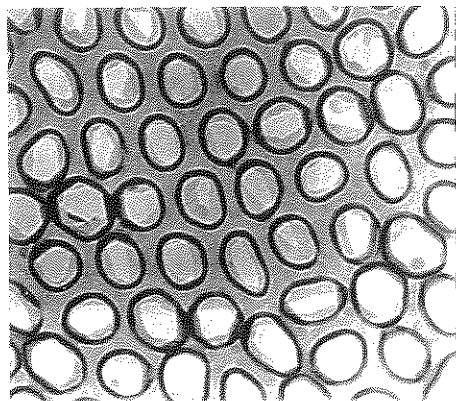


図4 アルミニウム陽極酸化皮膜の規則正しい多孔質構造

しく進歩した。それに伴ってアルミニウム多孔質陽極酸化皮膜の構造制御も大いに進歩した。図4に示すように規則的な多孔質構造を制御したものは特殊な機能をもった薄膜として利用価値がある。その例を以下に挙げる。

1) 多孔質酸化皮膜の孔の中への機能物質の充填と複合材料化

陽極酸化アルミナ薄膜の多孔質構造の孔の中に液晶を注入し気体の選択的分離膜とする方法⁹⁾、銅フタロシアニンブルーを電気泳動電着する方法¹⁰⁾、光電気化学機能をもつ材料を注入してクロロフィルのような炭酸同化作用を行う場を作る方法¹¹⁾、などさまざまな用途が研究されている。

2) 高密度磁気記録媒体のサブストレイトとして 磁気記録媒体の表面は機械的にきわめて平滑でなければ

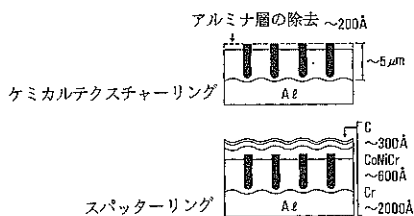


図5 ケミカルテクスチャリングハードディスクの作製プロセス

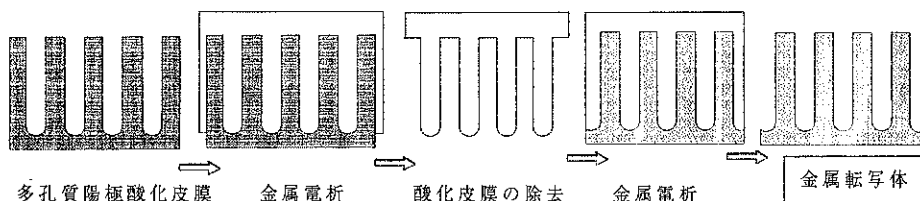


図6 テンプレート法による多孔質構造の転写法

ばならない。機械的な平滑さの精度が磁気記録媒体とヘッドとの近接距離を決定する。しかし光学ガラスの表面のようにあまりに平滑すぎると、磁気ヘッドが潤滑剤の存在によって表面に粘着し離れなくなってしまう。そこで平滑な表面に規則的な波状模様、テクスチャリングをつける。この技術も機械的な表面処理法によるものと電気化学的な処理技術によるものがある。多孔質陽極酸化皮膜の孔の中に金属を充填し、その後適切な腐食液で浸食すると表面に規則的な凹凸が発生する。これをケミカルテクスチャリングと呼ぶ¹²⁾。適度のテクスチャリングの存在によって磁気記録媒体としての機能が発現する(図5)。

3) 陽極酸化アルミナ薄膜の多孔質構造の転写

アルミニウム多孔質陽極酸化皮膜の構造はほかに例をみない微細でしかも規則的な構造をもっており、この規則構造は電解条件、その後の後処理(ポアーフィリング, ポアーワイドニング)によってそのサイズが制御できるという特徴をもっている。そこでこの規則構造を電解着色法を用いて一度金属に転写し、この金属を鋳型としてさらに他の物質に転写をすればアルミニウムの陽極酸化皮膜と同じ構造をもった多孔質な材料が得られる。益田ら¹³⁾はこのような考え方に基づいて金、白金、銀などの金属はもとより、酸化チタン、酸化亜鉛などの機能物質からなる多孔質薄膜を得る方法を開発した(図6)。このような方法はマイクロファブリケーションとして今後ジョセフソン素子、超LSI、分子機能デバイスなど超ミクロな回路作成技術に発展していくものと思われる。

5.4 化成処理と化学反応析出薄膜

化成処理は商品名でパーカラライジングとして鉄鋼表面の塗装前処理として広く行われてきている。また、鉄鋼板の絞り加工時や歯車表面に潤滑油を保持するための層としての化成皮膜が重要である。ここでは最近新たに開発された化学反応を利用した成膜法について紹介する。

1) 化学析出法

酸化タンゲステン薄膜はEC材料として最も深く研究されており、省エネルギー調光ガラスとしてすでに実用化もされている。しかし、薄膜製造法はもっぱらドライの真空蒸着法によっており、大面積の処理には環境負

荷がきわめて高い。馬場ら¹⁴⁻¹⁷⁾はタングステンのシウ酸錯体の分解反応によってEC特性の優れたタングステン化合物薄膜を合成する方法を見出したが、その後工藤¹⁸⁾らはタングステンの過酸化ポリ酸錯体のゾルゲル法を用いて優れた酸化タングステンEC薄膜を作成する方法を見出した。以下にその錯体の組成式を示す。

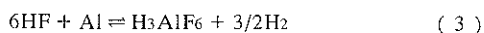
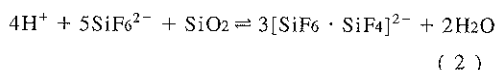
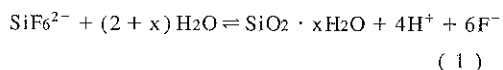
タングステンシウ酸錯体 $K_6[W_4O_8(C_2O_4)_5] \cdot xH_2O$
形式酸化数は5価

過酸化ポリタングステン酸 $2WO_3 \cdot H_2O_2 \cdot nH_2O$ 形式酸化数は7価

化学析出法においては溶液中での酸化還元反応が主要な原因になっている。前者においては5価のタングステンのシウ酸錯体水溶液は溶存酸素により酸化されて6価のタングステンとなると同時に溶液中から容器の壁や溶液中の浸漬物の表面に青色の薄膜として析出してくる。後者においては7価のタングステン錯体水溶液を物体の表面に塗布した後、熱処理をすることにより分解して酸化タングステンの薄膜が得られる。

2) L P D 法

LPD法とは溶液内の平衡反応の微妙なバランスをうまく利用して常温でマイルドな条件でゆっくり時間をかけて緻密な薄膜を得る方法である。これはつぎに述べるゾルゲル法とも似ているが、ゾルゲル法は加水分解反応が主体であるのに対し、LPD法は錯体の溶液内平衡のずれを利用している。この成膜法はSiO₂絶縁膜について早くから研究され、実用化されている¹⁹⁾。



(1)式は溶液内錯体反応の平衡でSiO₂成分が多くなるにしたがって(2)式が支配的になってくる。この状態で反応開始剤(Al)または温度を上昇させると溶液はSiO₂過飽和状態になり、徐々にSiO₂の析出が始まる。(3)式は反応開始剤としてアルミニウムを加えたときの反応を示す。

その他の化学種については、たとえば過マンガン酸カリウムと硫酸コバルト混合物水溶液からマンガンとコバルトの複合酸化化合物薄膜を得る方法についても報告されている²⁰⁻²²⁾。

5.5 ゾルゲル法

作花ら²³⁾は種々のセラミックス材料となる元素をアルコキシド化合物としてアルコール類に溶解し、適当な触媒を加えて加水分解を起こさせることにより目的とす

る元素の酸化物のゲルとして析出させる方法を開発した。これはゾルゲル法と称せられる。この方法により各種機能性酸化化合物薄膜の合成が多く研究されその一部はすでに企業化されている。たとえばシリカの繊維(SiO₂)、エレクトロニクス用薄膜(WO₃)、センサー薄膜(SnO₂)、自動車のフロントガラス下面につけられた半面鏡(TiO₂)などである。

酸化バナジウムは硫酸製造の酸化触媒として重要であるが、その薄膜は電圧印加による色の变化エレクトロクロミズム特性(以下ECと略す)があることが知られていた。しかし、酸化バナジウム薄膜はドライプロセスである真空蒸着あるいはスパッタリング法で作成されたものは電気伝導性がきわめて低く、電圧印加に対する応答性がきわめて低い。古宇田ら²⁴⁾は酸化バナジウム薄膜をゾルゲル法によって作成した。得られた酸化バナジウム薄膜のEC特性はきわめて優れており、そのイオン伝導性は結晶性の蒸着膜に比べて10³以上も大きいことがわかった。その他Livergeらは多くの機能物質のゾルゲル法を開発している²⁵⁾。

5.6 泳動電着法

機能材料を微粒子としこれに適当な界面活性剤、電荷を付与する試薬を担持させて適当な溶媒中に分散させてコロイド溶液とし、被処理物質を電極として高い電場のもとで電気泳動により電着させる方法も多く研究されている。初期の頃はゴムの電着がなされたが、その後塗料を水に分散させての電着塗装は自動車のボデーの下塗りとして技術は確立し広く実用化されている。電気泳動による電着では非導電性の物質も電着できるので、セラミックス、プラスチック、ダイヤモンド粉末など多くの機能材料が電着可能である。それらの中で超電導セラミックスの電着について紹介する。

ヨウ素で表面電荷をもたせたイットリウム系の超伝導体複合酸化物の微粒子をアセトン溶媒中に懸濁させ、高電圧で電気泳動電着を行わせる方法を小浦ら²⁶⁾は開発した。微粒子は正に帯電しているので析出はカソード上に起こり、析出物薄膜は940℃で6時間、さらに500℃で4時間焼成して超伝導体薄膜とした。電氣的、磁氣的特性を評価したところ、予期したような超伝導現象が観察された。このような電気泳動電着法は今後いろいろなものに適用が拡大していく可能性がある。

5.7 洗浄剤

これまで洗浄には優れた特性をもったフロン113が用いられてきたが、1987年モントリオールにおける国際環境計画の合意によって特定フロンの製造使用禁止となり、表2のようにフロン代替洗浄剤の研究が盛んに進められている。フロンはエレクトロニクス産業において

表2 特定フロンの代替品として使用可能な物質

物質名	化学式	用途*				オゾン層破壊能力**
		冷媒	噴射剤	発泡剤	洗浄剤	
フロン22	CHClF_2	◎	○	○		5
フロン123	CHCl_2CF_3	○		◎	○	2
フロン134a	CH_2FCF_3	◎		○		0
フロン141b	$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	○		◎		10
フロン225ca	$\text{CHCl}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$				○	8
アセトン	CH_3COCH_3				○	0
エタノール	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$				◎	0
ジメチルエーテル	CH_3OCH_3	○	◎			0
プロパン	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$		◎			0
ブタン	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$		○	◎		0
二酸化炭素	CO_2		◎	○		0
窒素	N_2		○			0

* ○は適していること, ◎はとくに適していることを示す。

**フロン11, フロン12, フロン113の値をそれぞれ100, 100, 80とする。

の部品の洗浄剤として大量に使われてきたが、今後これの代替品としては水系、炭化水素系、アルコール系などの溶媒が検討されている。現在フロン113の代替品としては HCPC-225ca とペンタフルオロプロパノールが数社によって開発されている。そのほか純水と遠心分離法との組合せや、代替溶剤に適した新しい洗浄装置の開発が進められている。

以上のように表面処理は時代の要求する品質と地球環境保全のための規制のからみあった中で発展してきた。今後も21世紀を迎えて環境、エネルギー関連での規制を考慮に入れながら発展していくことと思う。

文 献

- 1) 馬場宣良：電気化学 **60** (10), 856 (1992).
- 2) K.S. Kang and J.L. Shay : J. Electrochem. Soc. **130**, 766 (1983).
- 3) 岩木正哉：表面科学 **10** (10), 752 (1989).
- 4) 渡辺 徹, 樹川正幸：表面科学 **14** (9), 565 (1993).
- 5) 逢坂哲彌：表面技術 **44** (10), 767 (1993).
- 6) T. Yoshino, N. Baba and K. Arai : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (9), 1547 (1987).
- 7) 奥村次徳, 山本伸一, 志村美知子：表面科学 **13** (5), 305 (1992).
- 8) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯 功：表面技術 **40** (4), 548 (1990).
- 9) 森崎重哉, 山室正明, 馬場宣良：表面技術 **40** (1), 152 (1989).
- 10) 伊藤征伺郎：第9回 ARS 安曇野コンファレンス プロシーディング (1992) p. 12
- 11) 魚崎浩平：第8回 ARS 函館コンファレンス プロシーディング (1991) p. 49
- 12) 津屋 昇, 湧井幸夫, 梅原康敏, 西谷善樹, 白木 真, 長尾 暁, 徳島忠夫：電子情報通信学会秋季講演要旨集 5-150 (1989).
- 13) 益田秀樹, 馬場宣良：表面科学 **12** (4), 210 (1991).
- 14) 馬場宣良：表面科学 **10** (10), 744 (1989).
- 15) H. Tada, K. Fujino, H. Kawahara and N. Baba : DENKI KAGAKU **54** (7), 584 (1986).
- 16) 馬場宣良, 吉野隆子, 合田拓司, 渡邊誠一：旭ガラス工業技術奨励会報告 **42**, 187 (1983).
- 17) 合田拓司, 吉野隆子, 馬場宣良：DENKI KAGAKU **51**, 213 (1983).
- 18) 工藤徹一, 岸本 昭, 高野早苗, 會川義寛：応用物理 **61**, 266 (1992).
- 19) 河原秀夫：電気化学 **60** (10), 866 (1992).
- 20) 梶田 勉：表面科学 **9** (5), 378 (1988).
- 21) 梶田 勉：表面科学 **10** (1), 52 (1989).
- 22) 梶田 勉：表面科学 **10** (1), 588 (1989).
- 23) 作花済夫：“ゾルーゲル法の科学” (アグネ承風社, 1988).
- 24) T. Yoshino, N. Baba and Y. Kouda : Jpn. J. Appl. Phys. **26** (5), 782 (1987).
- 25) J. Livage : Solid State Chemistry 1982, Proc. 2nd European Conf. Veldhoven, The Netherlands, Elsevier (1983) p. 17.
- 26) 小浦延幸, 莊司浩雅：表面技術 **42** (5), 508 (1992).