表面改質による材料の高性能化技術

沖 猛 雄*

* 名古屋大学工学部材料機能工学科

High Capability Imparting Technique for Industrial Materials
by Surface Modification

Takeo Oki*

*Faculty of Engineering, Nagoya University

The developing industrial fields require new function-materials which have mechanical, electromagnetic and/or optical properties. The surface modification technology plays an important roll in such a situation. It produces various functional films or layers in the vicinity of material surfaces. These surface-modified materials take on new properties by combining surface properties with the intrinsic one of the substrate complementary. In this paper surface modification technology is classified into wet and dry processes mainly, and each process is reviewed in details as follows. The wet process: electroplating, electroless plating, anodizing, chemical conversion etc. The dry process: PVD, CVD, spray coating, ion implantation etc. The control of crystal orientation and morphology of the films will leads to improve the capability of material.

Key words: surface modification, electro- and electroless plating, anodizing, PVD, CVD, ion implantation, chemical conversion, wet process, dry process, molten salt process, organic solution process

1. はじめに

各種産業の発展にともない、その基礎を支える材料に対する要求はますます厳しさを増している。機械産業、電子産業、航空宇宙産業などで、より高性能化された材料の開発が急がれている。従来新材料の開発というと、新合金開発にみられるようにバルクそのものの改変を意味したが、近年になって材料表面のみを改質することにより、バルクの性質を生かした上で、更に表面機能を付加する表面改質が注目されるようになった。この傾向に古くから行われてきためっき技術や塗装技術などが合流して、いまや表面改質技術は時代の寵児となった感がある。そこで本稿では高性能化技術としての表面改質の現状を概観し、その将来展望について考えてみたい。

2. 表面改質技術の分類とその基本的考え方

表面改質技術は大別して湿式法と乾式法に分類される

* 〒464-01 名古屋市千種区不老町 (Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, 464-01 Japan)

(図 1)。湿式法は液相から種々の化学反応により材料表面に析出する現象を利用する改質法であり、液相の種類により水溶液、熔融塩、有機溶媒を用いる方法にそれぞれ分類される。

一方乾式法は気相中の輸送と反応によって行われるもので、PVD (物理蒸着法)、CVD (化学蒸着法) や溶射法などに分類される。これらの表面改質技術はいずれも本質的には金属や化合物がどのように付着生成し構造化しているか (モルフォロジー) がその薄膜の性質を支配する大きな要素となり、金属や化合物の本質的な性質に加えて重要な影響を及ぼすことになる。以下に高性能化技術としてのこれら湿式法、乾式法による代表的な表面改質技術をいくつか挙げ、その基本的な特性および将来性について触れてみたい。

3. 湿式表面改質技術

3.1 水溶液を用いる方法

水溶液を用いる方法は古くからめっき技術として知ら

図1 各種表面改質技術

れており、装飾用、耐食用として利用されてきた。近年になって産業のめざましい発展にともない、各種機能性皮膜を生み出す高性能化技術として見直されるようになった。この方法には種々のプロセスがあるが、陰極析出を基本とするものと、アルミニウム合金のアノード酸化法にみられる陽極法に大きく分類される。

陰極析出法の基本は、

(M: 単体金属, M^{z+} : 目的金属イオン, e : 電子) であり、この反応に必要な電子を電解的に供給するか、他の還元剤から供給するかによってさらにこれは電解法と無電解法に分類されている。いずれにせよ陰極析出による皮膜は主に析出金属から成っており、これら析出金属の形態については、結晶質金属析出、非晶質金属析出などをベースとして捉えることができる。これらの結晶などに影響を与える因子として、添加剤効果、さらには合金元素添加効果が挙げられ、これらにより生成される薄膜の結晶の大きさ (結晶粒度)、結晶の配向性、時間的变化、表面効果、添加剤含有形態やモルフォロジーなどの性状と^{1), 2)}、この形成皮膜の加熱時に起こる熱変化、相互反応性、合金化状態など種々の状態が生まれる。これらをコントロールすることにより、その機能特性や表面特性を制御することができる。また析出金属薄膜中に異種材料 (軟および硬質材料) や異種元素 (金属および非金属) などを複合化することにより潤滑性、耐摩耗性および非晶質化による耐食性や機能性などを付与することができ、応用分野を広げることができる。具体例としてはニッケルめっき薄膜中にフッ化炭素やフッ素樹脂 (テフロ

ン等)、硫化モリブデン、黒鉛などを分散析出させた薄膜が潤滑性を、またニッケルめっき薄膜中に炭化ケイ素、アルミナ、炭化クロムなどを分散析出させた薄膜が耐摩耗性を向上させうる。また電解法、無電解法により Ni-P, Co-Ni-P などの非晶質薄膜が作成されており、その磁気特性を生かして磁気記録媒体として用いられている。従来装飾性、耐食性の分野で発展してきたこのめっき技術は、電子材料の分野のみならず他の様々な分野においても表面の高性能化技術として応用拡大されていくことが期待される。表1に代表的な機能性めっき皮膜を分類しまとめた³⁾。

また上述のめっき技術は素地上にめっき皮膜を形成させることを目的とするが、これとは別に、めっきした後に熱処理を行い基板としての素地とのあいだで拡散層と化合物層を作り、硬度の上昇や耐摩耗性を増加させるめっき熱処理法がある。この方法は素地金属中にめっきにより析出した金属などを拡散処理して表面改質を行い、その機能性をもたそうとするもので、鉄鋼用としては、錫を拡散させるスタナル法、銅-錫合金をめっきし拡散させるフォーレッツ法、クロムめっき拡散法などが、非鉄合金用としては、銅合金に錫を拡散させるデルサン法、アルミニウム合金に銅-インジウム合金を拡散させるジナル法などが挙げられる⁴⁾。

一方陽極法によるものとしてはアルミニウムのアノード酸化皮膜がある⁵⁾。アルミニウムとその合金材料は硫酸、シュウ酸、クロム酸、リン酸などの特殊な電解溶液中でアノード酸化することにより、表面に成長性の酸化皮膜を形成することができる。このときのアノード酸化

表 1 水溶液機能めっき皮膜

機 能 性	用 途	皮 膜 組 成
機械的機能	各種材料の耐摩耗性向上	硬質 Cr めっき, 無電解 Ni-P, Ni-B Ni-W, Co-P, Co-W 合金めっき, Ni, Coなどをマトリックスとする 各種分散めっき
	潤滑性向上	Niをマトリックスとするフッ化物などの 分散めっき
物理化学的機能	はんだ性, 濡れ性, 接合性	Sn めっき, Sn-Pb 合金めっき
光学的機能	反射による装飾性, 光沢性	Au, Ag などの貴金属めっき Cu-Ni-Cr の多層めっき
	太陽熱選択吸収膜	黒色 Cr めっき, 黒色 Ni めっき, Cr-Co, Sn-Ni-Mo 合金めっき
電磁氣的機能	電気電導性, 接触抵抗 の安定性 (電子部品への応用)	Au, Ag, Cu めっき, Au-Co, Au-Fe, Au-Cu, Au-Cd, Au-Sn, Au-Ag, Au-Cu-Cd, Au-Cu-Sb, Ag-Sn, Ag-Cu, Pb-Ni などの合金めっき
	高い電気抵抗性 (抵抗体)	Ni-P, Ni-P-Fe などの合金めっき
	硬質磁性膜 (磁気ドラム, 磁気ディスク, 磁気テープ)	Co-P, Co-Ni, Co-Ni-P, Co-Ni-Mn-Re-P 合金めっき
	軟質磁性膜 (電子計算機用 記憶素子)	80% Ni-20% Fe (パーマロイ組成), パーマロイ+Co, Mo,P

形成皮膜は、微細な孔を持つ構造となることがよく知られている。この孔を利用して染色したり、また水和させることで封孔をしたりしてその特性を生かしている。最近では、この孔の大きさを適宜コントロールして、その特性をうまく利用して、この孔に種々のものを析出させ機能性を生み出すことが種々試みられている。例えば絶縁性物質を入れたり、電析時などにこの孔を利用して密着性向上をはかったりしている。さらに孔の中に機能性物質（蛍光性材料、磁気材料、発光材料、酸素など）を入れてこのアノード酸化皮膜を特殊な機能性薄膜に変化させ、その応用利用を拡大している。この孔は大きさ、密度などを自由にコントロールして生成させうるので、今後の利用発展が大いに期待される。

3.2 熔融塩を用いる方法

水溶液電解では困難な金属の析出が可能であり、また電流効率、析出後の拡散性などの点から熔融電解法が有効な場合がある。このような例として、表面硬化を目的とした銅合金のベリリウム銅被膜や銅の炭化物被覆が挙げられる。銅および銅合金をフッ化ベリリウムなどベリリウム塩を含む熔融塩中で 750°C で電解処理を行うと、2~4% Be を含む表面層が形成される。これを焼き入れし、350°C で焼き戻しをおこなうと過飽和固溶体から γ 相が析出して硬化する。この方法によると、加工しやすい銅合金で成形した後、この処理により表面硬化を行い、Cu-Be 表面として使用することができる。また、ばねの

製造に応用できる。一方、鋼は炭素を含有しているため、表面から特殊金属を析出・拡散させることにより、これらの炭化物を形成させることができる。このとき鋼中の炭素が表面に拡散するか、または電析特殊金属の内部への拡散が重要な要素となるため、その拡散に必要な温度が必要となる。この目的のためには熔融塩電析法は有効である。炭化物を形成し、なおそのものの硬度が高いものとしては、クロム、バナジウム、タングステン、チタン、ケイ素などがあるが、これらを熔融塩電解で鋼上に電析させると同時に拡散処理をすると、これら金属と表面層のほうに拡散してきた炭素とが結合して炭化物表面硬化層を形成させることができる。これらの電解熔融塩法に対して、プロセス、装置の簡便さ、適用可能な処理品の種類、形状の広さ等の観点から工業的に興味深いのが無電解熔融塩法である。この方法では鋼など各種金属材料を特殊金属をふくむ熔融塩中に浸漬し、無電解で析出、拡散させ炭化物やホウ化物皮膜を形成させる方法である。用いられる熔融塩としてはホウ砂、炭酸塩、ハライド塩などが挙げられるが、このうちハライド塩は粘性が低いため作業中に攪拌しやすく反応性を高めることができ、また処理後の洗浄も容易であるなど利点が多い。無電解熔融塩法のマカニズムは以前から議論の対象となってきたが、著者らは不均化反応⁹⁾によるものと考えている。KCl-BaCl₂-NaF を基本浴としこれに目的金属の酸化物、目的金属粉末を添加し材料を浸漬すると、熔融塩

表 2 ハライド系溶融塩無電解浸漬法による硬質皮膜

	皮 膜 組 成	使 用 溶 融 塩	表 面 硬 さ (Hv)
炭 化 物	Cr ₇ C ₃	KCl-BaCl ₂ -NaF-金属ハライド塩-金属粉末	2000
	ZrC		1500
	TiC		1800
	VC		3400
	TaC		2800
	WC		900
ケイ 化 物	FeSi ₂ , FeSi, Fe ₃ Si など各種ケイ化物 皮膜	NaCl-BaCl ₂ -NaF- Na ₂ SiF ₆ -Si 粉末	700
ホ ウ 化 物	Fe ₂ B	KCl-BaCl ₂ -NaF- B ₂ O ₃ -フェロボロン	1800
	TiB ₂		4200
	VB ₂		3800
	CrB ₂		3200
	CrB		2500

図 2 PVD 法

中から処理材表面への不均化反応による化学輸送が起こる。たとえばクロム炭化物皮膜の例をとりあげると、その反応式は以下のように表される。

これらの方法による炭化物層、ホウ化物層の硬度は著しく高く、たとえば VC や TiC において 3000 Hv 以上の硬度を持つ。これらは、高温でも相当に高い硬度を保持し 800°C 位でも 800 Hv 程度の硬さを持つといわれる。またこれら皮膜は凝着摩耗，研摩耗，腐食摩耗などあらゆる摩耗に対して優れた性質を持っており，超硬合金とほぼ同じか，それ以上の優れた耐摩耗性がある。また耐焼き付き性，耐カジリ性を有する。その他，耐酸化性にも優れている。表 2^{(9)~(12)}にハライド系溶融塩中に無電解浸漬し生成させた各種皮膜，使用溶融塩および表面硬度を示す。

3.3 有機溶媒による方法

有機溶媒を用いる方法も数多く検討されているが，そのなかで特に興味深いものについて触れてみたい。

代表的なものとしては以前から AlCl₃-エーテル浴，

AlCl₃-NaCl-LiAlH₄-THF 浴などの各種有機溶媒からのアルミニウムのカソード電着が知られている。これに関しては著者も以前にフッ化ナトリウム-トリエチルアルミニウム-トルエンからなる有機溶媒を用いて検討を行ったが⁽¹³⁾，ある種の有機溶媒系では発火の危険があるのが欠点であり実用化されていない。最近では危険性が少なく取扱の簡単な AlCl₃-プチルピリジニウムクロリド系溶媒を用いた方法が開発されている⁽¹⁴⁾。これらの方法による比較的低温で，しかも水溶液からのめっきが困難なアルミニウム電着の工業化が期待されている。

4. 乾式表面改質技術

4.1 物理蒸着法とその変形法

物理蒸着法およびその変形法の代表的プロセスは基本である真空蒸着法，スパッタリング法，およびイオンプレーティング法であるといえる (図 2)。真空蒸着法は金属薄膜形成法としてはもっともよく知られている方法である。一般には系を 10⁻⁴~10⁻⁵ Torr にし，目的形成金属を加熱蒸発させ，基板上に析出させる方法である。この方法は蒸発温度が比較的低い金属，合金に使用されて

おり、加熱源によって抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着やレーザー蒸着などの方法が知られている。

イオンプレーティング法は、真空蒸着により蒸発した金属ガスを種々の方法により、一部をイオン化および活性化し、さらに基板にバイアス電圧を印加することにより、生成薄膜の性状（密着性や配向性）をコントロールしようとするものであり、真空蒸着、スパッタリングに比べると密着力が最も大きい皮膜が得られる。またこのとき M^+ イオンや Ar^+ イオンの基板衝突による析出表面清浄化も効果がある。金属ガスのイオン化方法としては①グロー放電方式、②高周波放電方式③熱電子活性化方式、④電子ビーム方式、⑤アーク放電方式などが代表的なものとして挙げられる（図3）。

スパッタリング法は 10^{-2} Torr のアルゴンが導入された真空槽内で目的金属を陰極（ターゲット）とし、電圧を印加することによりスパッタ現象を起こさせ陰極から目的原子を叩き出し、陽極上におかれた基板上に薄膜を形成させる技術である。利点としてはイオンプレーティングなどにおいて加熱蒸発しにくい材料もターゲットとして成形できれば改質目的元素として利用でき、またターゲットの数を2極から3極、4極へと増やすことによ

りきわめて多種類の皮膜を作ることができること、また成分比を広範囲に変えることができることなどが挙げられる。一方欠点としては装置が高価であり、成膜速度が遅いことなどがあげられ、高周波スパッタリングやイオンビームスパッタリング、またマグネトロンスパッタリングなどを採用することなどにより改善がなされている。

これらの PVD 法に反応性を加味することにより炭化物、窒化物、酸化物、ホウ化物¹⁵⁾、ケイ化物などの薄膜を形成することができる。イオンプレーティングを例にとると、前述のイオンプレーティングの行程に加えて反応性ガスを導入し金属と反応させ、TiC、TiN など各種化合物皮膜が作られる^{16)~20)}（図4）。

イオン注入法は、注入すべき元素をイオン化することにより、更に電位を与えて高エネルギーに加速し、固体表面に衝突させて、その元素を特定の深さに叩き込むという衝突現象を利用する原子注入法である。したがって従来の熱拡散による合金法と異なり、望みの元素を任意の物質に添加することが原理的に可能である。低温で人工表面や薄層を作成することがイオン注入法の最大の特徴である。

図3 各種イオンプレーティング装置の概略図

図4 反応性イオンプレーティングの概念

図5 各種イオン注入法

最近では、半導体分野での利用だけでなく金属、セラミックス、高分子材料まであらゆる分野へのイオン注入法の応用が検討されはじめ、研究開発の動向がにわかに激しくなりつつある。耐摩耗性の改善や耐食性の向上などが行いうる。

イオン注入法の特徴について、長所としては、①注入イオンと注入試料の任意性、②注入元素は高純度(質量分離)、③注入元素の深さ分布の制御性、④低温プロセス、⑤寸法変化が微小、⑥高精度の制御性と再現性などがあり、短所としては、①注入深さが浅い(加速エネルギー依存)、②イオンビームの直進性、③注入面積が小さい、④照射欠陥の形成、⑤真空容器中でのプロセス、⑥注入操作、装置の保守整備が複雑、などがある。

金属材料の表面へイオン注入を行う代表的3種類の方法を図5に示す。(a)は主として半導体用のドーピングに開発された基本的なもので、金属イオン等任意のイオンを注入し、表面に耐食、耐摩耗等や電磁機能をもたせるものである。(b)は、注入前の試料に薄膜をつけ、イオン衝撃により界面に完全または不完全合金化の層をつける。(c)はダイナミックミキシングあるいはイオン注入真空蒸着法とよばれる方法で、電子ビーム蒸着やスパッタ等の手段で金属粒子を母材の試料表面に供給すると同時に、アルゴンや窒素等比較的容易に発生できるイオンで衝撃注入や反応注入(化合物)を行わせる。

(1) 耐摩耗性の改善

一般に材料の耐摩耗性を向上させるためには、材料の表面を硬化し表面層の塑性変形を抑えることであるが、鉄鋼材料に C^+ , N^+ , B^+ などのイオン注入を行いその摩耗性が改善された。また肌焼きした Cr-C ベ어링鋼に軟らかい金属 Pb^+ , Sn^+ , Ag^+ , In^+ や N^+ , S^+ または Kr^+ を 10^{16} 個/cm² 程度注入することにより摩擦係数が約 0.2 まで下がることを明らかにしている。 Sn^+ では 0.1 の摩擦係数を示した。

(2) 耐食性の改善

金属材料の腐食は、表面から進行する現象なので、金属表面と外界を絶縁する保護皮膜層を作るか、表面を合金化したり、非晶質化するなどして、表面を改質することにより、耐食性の改善が行いうる。 150 keV の Cr^+ を 2×10^{17} 個/cm² の注入で孔食を抑えることができたとしている。イオン注入真空蒸着法の基本に基づく本格的な装置の普及はプロセスのノウハウがかなりあるが、窒素イオン注入については、工具等による加工品の品質向上に顕著な効果が認められている。

以上に述べたように反応性を加味したり、幾つかの PVD プロセスを組み合わせたり、イオン化方法などの諸技術を改良したり、また皮膜の諸性質(配向性、モルフォロジー^{21), 22)} のコントロールを可能にすることにより、電磁気特性、超伝導特性、耐食性、光特性、トライ

表3 イオンプレーティング法による炭化物皮膜および窒化物皮膜とその用途¹⁰⁾ (許諾をえて転載)

皮 膜	機 能	用 途
炭 化 物	SiC	硬度, 耐摩耗性, 耐熱性, 耐食性, 機械的強度, 耐熱衝撃性, 電気特性 摺動部品, スラリポンプ耐摩耗部表面部, ベアリング表面部 高温構造材: ガスタービン部材, 金属との複合コート, 半導体用治具等の電子材料, プリント基板放熱部
	TiC	耐摩耗性, 硬度, 耐熱性, 機械的強度 切削工具: セラミックス工具, サーメット工具, コーティングチップ等各種耐摩耗表面コート: ディーゼルエンジン弁, 押出しダイス, 小型タービン部材, 熱間圧延ロールガイド等の表面
	B ₄ C	耐摩耗性他 耐摩耗材: サンドブラストノズル等各種耐摩耗ノズルの表面 その他: 中性子吸収材, 原子炉制御材
	WC	耐熱, 耐摩耗性 超硬工具 (WC-Co) の表面
	TaC	耐熱, 耐摩耗性 セラミック工具, サーメット工具, 時計ケースの表面
	VC	耐熱, 耐摩耗性 シリング, ボルトコート
	ZrC	耐熱, 耐摩耗性 シリング, ボルトコート
窒 化 物	Si ₃ N ₄	耐熱性, 耐熱衝撃性, 機械的強度, 耐食性, 化学的不活性, 絶縁性, 電気特性 高温構造材: ベアリング, シャフト, ガスタービン部品等の表面コート, 金属溶解, 鑄造用: ポンプ, 非鉄金属用るつば, 溶融炉内張り, 輸送パイプ, 熱電対保護管の表面コート 電子材料: 半導体絶縁体, 高温誘電材 (離膜)
	BN	耐熱性, 耐食性, へき開性, 絶縁性, 熱伝導性 潤滑, 離形材: ダイカスト, ガラス成形離形材, 樹脂, 金属用添加剤, ガラス成形治具の表面, 耐食材: 蒸着容器, 耐食コーティング, るつば (金属, フッ化物コート), 熱電対保護管コート 電子材料: 各種絶縁材, 放熱板, プラズマジェットノズル絶縁材
	AlN	耐摩耗性, 硬度, 絶縁耐薬品性, 色 摺動部材: 糸動, 軸受等の摺動部材 半導体基板, 耐熱ポンプ, ネームプレート
	HfN	耐食性, 硬度 セラミック工具の表面
	TaN TiN	耐摩耗性, 色 切削工具 (超硬, セラミック) の表面, 金属コート, 装飾, 時計用ケース (コーティング含) 等
	NbN	電導性 電子管

ボロジー性, 装飾性膜などますます多岐にわたる機能性皮膜を生み出すことが期待されている。表3にイオンプレーティングにより生成した炭化物, 窒化物皮膜の性質とその応用分野を示す¹⁰⁾。

4.2 化学蒸着法 (CVD 法)

化学蒸着法は化学反応によって生ずる金属および化合物を基板上で反応させ, 薄膜形成を行うものであり, 次の5つに分類される。

① 基板反応法: 基板自身が反応して表面に薄膜を生ずる方法

② 熱分解法: 反応ガスの熱分解によって生ずる成分が基板上に析出する方法

③ 水素還元法: 水素で還元して還元された金属を表面に析出させる

④ 反応蒸着法: 化学反応を表面で起こさせ, 反応生成物を析出コートする

⑤ 気相輸送法 (化学輸送法): 反応装置の一部に原料金属を置き, 化学反応で蒸気化し, これを基板上に運んで分解させ目的金属を析出させる

一般に CVD 法は温度が高くないと反応が起こらないことが多い (700°C~1000°C)。このため熱歪みが生じたり基板の熱変化が起こったりして内部組織などの基板に影響を及ぼすことが多いために, 低温化や純化のための努力として, プラズマエネルギーを用いて低温化を行うプラズマ CVD や低圧 CVD が行われる^{28)~29)}。これらの方法によりダイヤモンド薄膜, ダイヤモンド状炭素薄膜, アモルファス Si 薄膜形成が行われるようになった。一方上述のような無機原料のみでなく, 有機金属化合物を原料とした MOCVD 法²⁰⁾が開発され, GaAs などの半導体膜の生成が可能となり, 高速デバイス, 光デバイス用材料の製造法としての一層の発展が期待される。表4

表4 CVD 法による各種皮膜とその用途²⁷⁾ (許諾をえて転載)

皮 膜 の 組 成		原 料	処理温度[℃]	用 途
酸 化 物	Al ₂ O ₃	AlCl ₃ , CO ₂ , H ₂	800~1000	工具
	Ta ₂ O ₅	TaCl ₅ , O ₂	800	薄膜抵抗体
	SnO ₂	SnCl ₄ , H ₂ O	800~1000	Si 上に被覆, 半導体
	Y ₂ O ₃	Sn(CH ₃) ₄ , O ₂	425~578	光電デバイス
	Ce ₂ O ₃	キレート	500	陰極ルミネッセンス
		CeCl ₃ , H ₂ O	1200	誘電体
窒 化 物	BN	B ₂ H ₆ , NH ₃	700~1250	
		BCl ₃ , NH ₃	1000~1400	Pt・Rh 上への絶縁被覆
		BCl ₃ , NH ₄ Cl	1100	BN フェルト
		B ₂ N ₂ H ₂ Cl ₂	1800	
	Si ₃ N ₄	SiCl ₄ , NH ₃	1000~1500	} キャパシタ, 拡散マスク } 保護皮膜, 構造材料 超硬合金上への被覆 W 線上に被覆
	TiN	SiH ₄ , NH ₃	200~1450	
炭 化 物	HfN	TiCl ₄ , N ₂	915	
		HfCl ₄ , N ₂	900~1300	
	B ₄ C	BCl ₃ , C (基板)	1500	黒鉛上に被覆
		BCl ₃ , CH ₄	1200	B, W フィラメント上に被覆
		BCl ₃ , CCl ₄	1200~2200	黒鉛上に析出
	SiC	SiH ₄ , C (基板)	1100~1400	SiC 繊維上に被覆
		SiH ₄ , CH ₄	1300	黒鉛, W 上に耐酸化性被覆
		SiCl ₄ , C ₂ H ₆	1200~1500	黒鉛, セラミックス上に被覆
		CH ₃ SiCl ₃	1300~1400	W, SiO ₂ フィラメント上に被覆
			1000~1650	高温高強度膜
	TiC	TiCl ₄ , C (基板)	1100~1800	黒鉛上に被覆, 金属との反応防止
		TiCl ₄ , CH ₄	1000	Al ₂ O ₃ 上に被覆, 工具
			>1200	超硬合金上への被覆, 工具
		TiCl ₄ , C ₆ H ₆	915	〃
		TiCl ₄ , C ₁₀ H ₁₈	>1050	炭素繊維上に被覆
	ZrC	ZrCl ₄ , CH ₄	1050~1500	黒鉛上に被覆, 断熱性向上
		ZrCl ₄ , C ₃ H ₄	1150~1320	ZrC-C 多層膜
	HfC	HfCl ₄ , CH ₄	1000~1300	W 線上に被覆, 複合材料
		〃	1250~1450	黒鉛上に被覆
	TaC	TaCl ₅ , CH ₄	——	W フィラメント上に被覆
	WC	WCl ₆ , CH ₄	900~1150	超硬合金上への被覆
	W ₂ C	WF ₆ , C ₂ H ₆	400~700	鋼上に被覆
	Ti-Si-C	TiCl ₄ , SiCl ₄ , CCl ₄	1100~1300	Ni 基合金上に被覆, 耐酸化膜
	C	C ₂ H ₂ , CH ₄ etc.	800~1000	スピーカー
ホ ウ 化 物	SiBr ₄	SiBr ₄ , BBr ₃	927~1327	
	TiB ₂	TiCl ₄ , BCl ₃	850~1100	耐熱鋼上に被覆, 耐摩耗性
		〃	900~1200	黒鉛, Ti 上に被覆
	NbB ₂	NbBr ₅ , BBr ₃	1500	
	TaB ₂	TaBr ₅ , BBr ₃	1500	
そ の 他	Si-C-N	SiCl ₄ , C ₂ H ₆ , NH ₃	1100~1300	電導 Si ₃ N ₄
		CH ₃ SiCl ₃ , N ₂	1400	発熱体
	Si-Ti-N	SiCl ₄ , TiCl ₄ , NH ₃	1000~1500	複合材料
	Ti-C-N	TiCl ₄ , C ₁₀ H ₁₈ , N ₂	1050	炭素繊維上に被覆
		TiCl ₄ , C _x H _y , N ₂	800~1100	} 超硬合金上への被覆
		TiCl ₄ , N (CH ₃) ₃	580~680	
	Si-B-N	SiCl ₄ , B ₂ H ₆ , NH ₃	1100~1300	透明体
	アモルファスシリコン	Si _x H _y 系 (グロー放電法, 光 CVD 法)	200~350	太陽電池をはじめとする 各種薄膜半導体デバイス
	GaAs	AsH ₃ , (CH ₃) ₃ Ga	500~800	} MOCVD 法による 各種薄膜半導体デバイス
	ZnS	H ₂ S, (CH ₃) ₂ Zn	110~500	
	CdTe	(C ₂ H ₅) ₂ Te, (CH ₃) ₂ Cd	350~450	
ほか				

に CVD 法により作製される代表的な皮膜とその応用について示す²⁷⁾。

5. その他溶射法, 化学緻密化法など

金属やセラミックス等を溶かした微粒子あるいは半溶融の微粒子として被加工物（基板）に吹きつける成膜技術で、原料面からは粉末方式、溶線方式など、また熱源の面からはフレーム方式、プラズマ（熱プラズマ、高温プラズマ）方式などに分類される。一般に溶射皮膜は①密着力が機械的②多数の気孔が存在（ただし自溶合金溶射においては表面を溶融させ気孔が除かれる）③酸化物が含有される④抗張力が一般に小さく耐屈曲性に劣る⑤一般に粗などの特徴があり、これらを改善したり、あるいは積極的に利用することが重要なポイントとなると思われる。

一般に行われているのは常圧（プラズマ）溶射であるが、酸化や気孔などの欠点を除く目的で、真空中や減圧中で行われる減圧あるいは真空（プラズマ）溶射が行われるようになった。減圧あるいは真空溶射では密着性の向上や組成の変化などがかなり防止できる点で興味深いが、その発展にはなおいっそうの皮膜の基礎研究が強く望まれる。

化学緻密化法は化学熱分解により生成するセラミックス成分を表面にコートおよび緻密化処理として使用する

方法である。例えば酸化クロムのコートおよび緻密化の場合、素地材料上にベースコートと称する $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系など適当に熱膨張を考慮した組成物を約 30~100 μm コートし、これにバインダーあるいは緻密化剤となるようにクロム酸液を加え、これを加熱分解させると、

により、ベースコートの空間に生成 Cr_2O_3 が緻密化デポジットする。これによってコート層が 1200~1300 Hv 以上のセラミック皮膜が得られる。また Cr_2O_3 薄膜をベースコートなしでコートすることもできる。

この方法は Cr_2O_3 の優れた特性を利用する点で優れており、今後この応用処理の発展が期待される。この種の化学（熱）分解を利用したセラミックコーティングは、表面セラミックコーティングおよび緻密化に新しい展開をもたらすと思われる。

また最近興味が持たれている方法として金属アルコキシンドの加水分解・重縮合反応によるゾル-ゲル転移を利用して各種セラミックス薄膜を生成させる、いわゆるゾル-ゲル法が挙げられる^{28)~31)}。この方法では目的とする金属のアルコキシンド-水-酸-アルコールからなる溶液を室温 ~80°C で還流下で攪拌してアルコキシンドの加水分解、重縮合を行わせ、この溶液中に基板を浸漬し引き上げてゲルコーティング膜を表面に形成させ、熱処理を施してガラスあるいは結晶コーティング膜とする。1回

表5 ゾル-ゲル法による各種機能皮膜²⁸⁾（許諾をえて転載）

機 能	例	用 途	組 成
化学的, 機械的 保護機能	ガラス, 金属, 半導体の 保護皮膜	アルカリの拡散防止, 侵食 防止, パッシベーションの 強度の増大	SiO_2 , ZrO_2 , $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ SiO_2
光学機能	着色・光吸収膜 干渉膜 反射膜 反射防止膜	紫外線遮断, 遮光 ガラスの着色 着色 熱線遮断 核融合レーザー 光学系の反射防止	$\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-R}_m\text{O}_n$ ($\text{R} =$ $\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co,}$ Cu), Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , TiO_2 $\text{In}_2\text{O-SnO}$ $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$
電磁気機能	強誘電体膜 超伝導体膜 電子伝導体膜 イオン伝導体膜 エレクトロクロミ ズム膜 磁性膜	キャパシター 電極 帯電防止 電池 表示	BaTiO_3 , RbTiO_3 , KTiO_3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ $\text{In}_2\text{O-SnO}$, CdO-SnO_2 V_2O_5 $\beta\text{-アルミナ}$, リチウムシリケート WO_3 ホウケイ酸ガラス- Fe_2O_3
触媒機能	光電気化学触媒膜 触媒担持膜	水の分解による水素 発生	TiO_2 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Pt}$ SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3

の浸漬によって $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の薄膜の生成が可能であり、低温でしかも広い面積の基板にも比較的均質にコーティングすることができるのが特徴である。現在までのところ SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 などの各種金属酸化物や BaTiO_3 や $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ などの複合酸化物皮膜の生成が可能であり、耐食性や耐摩耗性などのほかに、光学機能、電磁機能、触媒機能などの各種機能性薄膜としての応用が期待されている。(表 5)

6. およりに

以上に高性能化技術としての表面改質技術の現状を湿式、乾式に分類し概観した。表面の高性能化、高機能化のためには皮膜自体の物質的特性のみならず、配向性、結晶性、モルフォロジーなど皮膜の形態に関するコントロールが重要な要素となる。このことを充分に考慮することが表面改質技術のさらなる発展につながるものと考えられる。産業の高度化、成熟化に伴う材料の高性能化、高機能化へのニーズが今日の表面改質技術の大きな発展を招いたとすれば、今後は表面改質技術自体の応用発展が産業界、社会のニーズを拡大していくことも考えられる。本稿が表面改質技術の発展、開発の一助となれば幸いである。

(1989 年 12 月 6 日受理)

文 献

- 1) 沖 猛雄, 興戸正純, 周 延伶: 表面技術協会第 79 回講演大会要旨集, p. 144 (1989).
- 2) 沖 猛雄, 興戸正純, 周 延伶: 資源・素材学会春季講演要旨集, p. 123 (1989).
- 3) 電気鍍金研究会編: 機能めっき皮膜の物性, 日刊工業新聞社 (1986).
- 4) 松永ら: 特殊表面処理の最新技術, シーエムシー (1985).
- 5) 馬場宜良: 金属表面技術, **33**, 184 (1982).
- 6) 沖 猛雄, 長 隆郎: 日本金属学会会報, **22**, (1988) 260.
- 7) 沖 猛雄, 谷川 純: 金属表面技術, **31**, 561 (1980).
- 8) 沖 猛雄, 谷川 純: 溶融塩, **25**, 115 (1982).
- 9) 沖 猛雄, 兼松秀行: 金属表面技術 **39**, 260 (1988).
- 10) T. Oki, M. Okido, & H. Kanematsu: Proceeding of the 12 th Congress on Surface Finishing, p. 1131 (1988).
- 11) 沖 猛雄, 兼松秀行: 表面技術, **40**, 122 (1989).
- 12) 沖 猛雄: 表面 **27**, 78 (1989).
- 13) 沢本八衛, 沖 猛雄, 菱田 昇: 電気化学, **33**, 451 (1965).
- 14) 高橋節子, 秋元菊子, 佐伯 功: 表面技術 **40**, 134 (1989).
- 15) 沖 猛雄: 熱処理 **27**, 258 (1987).
- 16) 沖 猛雄, 金 柱京, 川出義之, 沢田吉裕: 金属表面技術, **35**, 62 (1984).
- 17) 沖 猛雄, 川出義之, 田中康裕: 金属表面技術 **35**, 242 (1984).
- 18) 沖 猛雄: 実務表面技術, **31**, 172 (1984).
- 19) 沖 猛雄: プレーティングとコーティング, **4**, 25 (1984).
- 20) 桑野三郎, 杉山匡宏, 渋谷佳男, 大竹輝徳, 沖 猛雄: 金属表面技術, **36**, 458 (1985).
- 21) 沖 猛雄: 日本電子材料技術協会会報, **20**, No. 4, p. 2 (1988).
- 22) 王 東冬, 沖 猛雄: 表面技術, **40**, 96 (1989).
- 23) 瀬高信雄: 金属表面技術, **38**, 251 (1987).
- 24) 陳 家富, 黄 燕清, 細見 晁: 金属表面技術 **39**, 434 (1988).
- 25) 沖 猛雄, 興戸正純, 安藤正博, 杉江嘉信: 資源と素材, **105**, 205 (1989).
- 26) 藤田茂夫, 藤田静雄: 機能材料, **9**, 5 (1989).
- 27) 通産省ファインセラミックス室編: ファインセラミックスハンドブック, オーム社 (1986).
- 28) 作花済夫: 「湿式法による薄膜の製造とその応用」資源・素材学会関西支部講演資料, **1**, (1988).
- 29) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫: 日本金属学会会報, **27**, 775 (1988).
- 30) 幸塚広光, 作花済夫: 日本金属学会会報 **27**, 784 (1989).
- 31) 横尾俊信, 神谷寛一, 作花済夫: 日本金属学会会報, **28**, 176 (1989).