DLC 被覆アルミニウムの塩化ナトリウム水溶液中における腐食挙動

土山 明美¹ 南 守¹ 高谷 泰之² 林 安德³
増田 正孝³ 蓮山 寛機⁴

¹福岡県工業技術センター 機械電子研究所

²兵庫県立工業技術センター

³九州大学大学院工学研究科

⁴久留米工業大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 7 (2000), pp. 543-550

© 2000 The Japan Institute of Metals

Corrosion Behavior of Diamond-Like Carbon Coated on Aluminum in Sodium Chloride Solution

Akemi Tsuchiyama¹, Mamoru Minami¹, Yasuyuki Takatani², Yasunori Hayashi³,
Masataka Masuda³ and Hiroki Hasuyama⁴

¹Fukuoka Industrial Technology Center Mechanics & Electronics Institute, Kitakyushu 807-0831

²Hyogo Prefectural Institute of Industrial Research, Kobe 654-0037

³Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 812-8581

⁴Kurume Institute of Technology, Kurume 830-0052

The electrochemical corrosion tests of DLC films formed on aluminum substrates by ionization deposition method have been performed to evaluate their ability as a protective coating for electronic devices. In addition, the testing results of DLC/Al obtained in this work have been compared with those of SiO₂/Al and SiN/Al. The main results obtained in this study are as follows; (1) The electrochemical corrosion behavior of DLC/Al becomes considerably similar to that of SiN/Al and different from that of SiO₂/Al. It has excellent anti-corrosion property. (2) Some corrosion pits under the pinhole defects of DLC/Al after potentiodynamic anodic polarization of DLC/Al are linked together. In other words, the morphological character of DLC/Al shows mixed types of SiO₂/Al and SiN/Al. (3) According to the above results, the authors have proposed three type of corrosion models about DLC/Al, SiO₂/Al and SiN/Al, respectively.

(Received March 1, 2000; Accepted May 30, 2000)

Keywords: Diamond-like carbon films, corrosion behavior, aluminum substrate, ionization deposition, three type of corrosion models

1. 緒 言

ダイヤモンド状炭素(以下 DLC と記す)膜は、硬度が高く、耐摩耗性に優れ、化学的にも安定している¹⁾ことからハードディスク²⁾やデジタル VTR テープ³⁾の保護膜としての応用がすすめられている。保護膜は、製品の劣化防止や長寿命化を図るために作製されるので、その信頼性の向上が不可欠である。特に電子機器や各種デバイスなどでは、アルミニウムあるいはその合金電極や配線を使用するため、アルミニウムの腐食に起因する性能不良が問題となっている。このため、アルミニウム電極を保護するための耐食性や耐湿性といった環境遮断性に優れた保護膜の開発が求められている。

DLC 膜は、CVD 法⁴⁾や PVD 法の一つであるイオン化蒸着法⁵⁾により作製することができる。なかでもイオン化蒸着法は、装置構成が複雑でなく、メンテナンスが容易であるため、工業的に利用し易いという利点がある。

一般に、DLC 膜は電氣的に絶縁であること、化学的に安

定していること、アモルファス構造であること⁶⁾などから耐食性に優れていると考えられている。しかし、DLC 膜をはじめとして CVD 法や PVD 法などで作製されるセラミックス膜は、成膜中に導入されるマクロ的な欠陥などの存在により、基板との組み合わせによっては、基板の腐食を生じる可能性が考えられる⁷⁾。このため、より優れた保護膜を開発するには、保護膜と被保護材料との腐食挙動を明らかにすることが重要である。

本研究は、DLC 膜を各種デバイスなどの保護膜への応用を検討するため、DLC 膜被覆 Al(以下、DLC/Al と記す)の腐食挙動についての基礎的な知見を得ることを目的とする。通常、アルミニウム電極は真空蒸着法を用いて形成されるが、本研究では、前述のように DLC/Al の腐食挙動の基礎的な知見を得ることが目的であるので、基板として市販のアルミニウム板を用い、DLC 膜の耐食性を電気化学的に調べ、腐食挙動について考察した。

さらに、保護膜として応用実績のある SiO₂ 膜および SiN 膜の耐食性と比較し、DLC/Al, SiO₂ 膜被覆 Al(以下、SiO₂/

Al と記す)および SiN 膜被覆 Al(以下, SiN/Al と記す)における腐食の進行についてのモデルを提案した。

2. 実験方法

2.1 薄膜作製

DLC 膜の作製には, 既報に示すイオン化蒸着装置を用いた⁸⁾。Table 1 に成膜条件を示す。膜厚は 560 nm とした。これらは, 既報で明らかにした欠陥の少ない成膜条件である^{9,10)}。基板には, 市販の非熱処理型工業用純アルミニウム(JIS A 1050)を用いた。基板のコーティングを行う面のみ, 機械的に鏡面研磨した。基板の化学組成を Table 2 に示す。なお, SiO₂ 膜および SiN 膜は外注品(Plasma-CVD 法, 膜厚: 500 nm)である。この場合の基板も前述と同様のアルミニウム板を使用した。Fig. 1 に走査型電子顕微鏡による各薄膜(成膜まま)の表面観察結果の一例を示す。

2.2 電気化学的測定

腐食挙動を調べるため, アノード分極測定, 定電位電解,

Table 1 Preparing conditions of DLC films by ionization deposition.

Precursor gas	Benzene
Benzene flow rate, $F/\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$	7.5×10^{-6}
Working pressure, P/Pa	2.7×10^{-1}
Bias voltage, V_b/kV	-2.0
Anode voltage, V_a/V	50
Cathode voltage, V_c/V	-20
Filament current, i_f/A	30
Distance between substrate and anode, D/mm	220
Revolution number of sub., N/rpm^*	5
Film thickness, d/nm	560

* : Revolutions per minute

Table 2 Chemical composition of Al substrate(mass%).

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Others each	Al
0.05	0.31	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	99.60

定電流電解および自然電極電位の測定を行った。アノード分極測定, 定電位電解および定電流電解では, Fig. 2 に示すような 3 電極方式の電解セルを用いた。参照電極には Ag/AgCl(飽和 KCl)電極を用い, 本文のすべての電位は, 参照電極を基準として示している。また, 対極には Pt 電極を使用した。

試験溶液は, 3 mass%NaCl 水溶液(333 K, 大気開放)を $3\times 10^{-4}\text{ m}^3$ 用いた。試験溶液の pH の調整は, 特に行わなかった。

試料電極は, 未コーティング Al, 薄膜被覆 Al を用いた。試料電極は, 有効面積が $1\times 10^{-4}\text{ m}^2$ となるようにシリコン樹脂で被覆して調整した後, デシケータ内に 3.6 ks 以上放置した。

アノード分極測定は, 試料電極を試験溶液に 300 s 浸漬後, 自然電極電位から貴方向へ 0.38 mV/s の電位速度で掃引した。定電位電解は, 試料電極を試験溶液に 60 s 浸漬後, $E=0\text{ V}$ に保ち 1.8 ks 行った。定電流電解は, 試料電極を試験溶液に 60 s 浸漬後, $i=1\text{ A/m}^2$ に保ち 1.8 ks 行った。すべての測定は静止状態で行った。

試験溶液中へ溶出した Al の定量分析は, 塩酸 $2\times 10^{-5}\text{ m}^3$ を添加することで不溶性の腐食生成物を完全に溶解し, ろ過した後, 高周波誘導結合プラズマ発光分析装置で行った。電気化学的測定後の薄膜表面は, 外観観察, 光学顕微鏡観察, 走査型電子顕微鏡観察を行った。

3. 実験結果

3.1 アノード分極

Fig. 3 に各試料電極のアノード分極曲線を示す。未コーティング Al は分極直後から電流密度が急激に増加し, $E=0\text{ V}$ 付近でおよそ $1\times 10^3\text{ A/m}^2$ となり, 貴方向へ電位を掃引しても電流密度はほとんど変化せず, はば一定値を示している。

一方, 薄膜被覆 Al の場合では, 分極直後から電流密度の増加はみられるが, 膜種により以下に示すように 2 つの傾向が見られる。すなわち, DLC/Al のアノード分極曲線は, SiN/Al のそれと類似しており, $E=0\text{ V}$ までの電流密度の増加の割合は未コーティング Al の場合と比べて著しく小さくなっている。一方, SiO₂/Al は未コーティング Al の分極挙

Fig. 1 Scanning electron microscope images of the surfaces of SiO₂, DLC and SiN films deposited on aluminum.

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup for electrochemical tests.

Fig. 3 Potentiodynamic anodic polarization curves of the coated aluminum in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

動に類似しており、電流密度は $E=0$ V まで分極するまでに急激に増加している。その後、およそ $E=1.2$ V より貴な電位になると、未コーティング Al の電流密度とほぼ同じ値を示すようになる。

未コーティング Al の電流密度がほぼ一定値となる電位、すなわち $E=0$ V のときの薄膜被覆 Al の電流密度は、DLC/Al ではおよそ 4 A/m^2 、SiN/Al ではおよそ 1 A/m^2 、 SiO_2/Al ではおよそ $2 \times 10^2 \text{ A/m}^2$ であり、未コーティング Al の場合と比較すると DLC/Al と SiN/Al では 3 桁程度、 SiO_2/Al では 1 桁程度小さな値を示している。

アノード分極測定終了後の試験溶液中へ溶出した Al の定量分析結果を、Fig. 4 に示す。DLC/Al の場合、Al の溶出量はおよそ $75 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ であった。SiO₂/Al の場合は、試験溶液中に塩酸を $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 添加しても、白色の不溶性生成物が多量に存在し、定量分析を行うことができなかった。これは、SiO₂ 膜の基板材料であるアルミニウムに対する保護能力が劣ることを示している。一方、SiN/Al の場合は、Al の溶出量はおよそ $10 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ であり、DLC/

Fig. 4 Amount of dissolved aluminum ion from the coated aluminum after potentiodynamic anodic polarization in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

Al の場合よりもその溶出量は少ないことが分かる。

アノード分極測定終了後の試料電極の外観および断面観察結果を、Fig. 5 に示す。この図から分かるように、測定終了後の DLC/Al の外観は、局部的に膜が剥離し、基板が露出している部分が試料表面全体に分布している。SiO₂/Al では、試料表面のほぼ全体にわたり基板が露出しており、膜で被覆された部分はほとんど残存していない。SiN/Al は、局部的に基板の露出した部分は試料表面全体に点在している状態であるが、露出した部分の個々の面積は DLC/Al に比べて小さい。

測定終了後の薄膜被覆 Al の断面は、SiN/Al では半球状の腐食孔がみられ、腐食が膜に対して垂直方向へ優先的に進行していることが分かる。これらに対して DLC/Al では、いったん半球状の腐食孔が形成され、隣接の腐食孔同士が合体し、腐食の進行が膜に対して水平方向にも広がる様子が認められる。このように DLC/Al では、SiN/Al と SiO₂/Al の中間的な腐食の形態が生じていることが明らかである。

3.2 定電位電解

Fig. 6 は、 $E=0$ V と一定にし、1.8 ks の間定電位電解を行ったときの各試料電極の電流密度の変化を示したものである。

未コーティング Al の電流密度は、定電位電解開始直後から終了までおよそ $1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$ の一定値を示している。一方、薄膜被覆 Al の場合、DLC/Al は SiN/Al の場合と類似した挙動を示している。すなわち、DLC/Al と SiN/Al の場合では、SiO₂/Al の場合とは異なる挙動を示し、定電位電解開始直後からおよそ 0.6 ks までは、電流密度はいったん増加した後減少し、再度増加と減少を繰り返している。0.6 ks 以降は、DLC/Al と SiN/Al の電流密度は、ほぼ一定値となり DLC/Al ではおよそ $1 \times 10^1 \text{ A/m}^2$ 、SiN/Al ではおよそ 1 A/m^2 で推移している。SiO₂/Al ではこのような現象はみられず、定電位電解開始直後から時間の経過とともに電流密度は増

Fig. 5 Photographs of the surfaces and cross sections of the coated aluminum after potentiodynamic anodic polarization in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

Fig. 6 Change in anodic current density of coated aluminum during potentiostatic polarization at 0 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl) in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

加し、未コーティング Al が示した電流密度の値 ($1 \times 10^3 \text{ A/m}^2$) に近づいていっている。

前述の DLC/Al と SiN/Al にみられた定電位電解開始直後からおよそ 0.6 ks までの単純でない変化の原因としては、腐食により剥離あるいは剥離しかけた薄膜が試料電極に再付着されたり、剥離されたりといった現象による影響が SiO₂/Al よりも顕著に現れたと推察している。

定電位電解終了後の試験溶液中へ溶出した Al の定量分析結果を、Fig. 7 に示す。DLC/Al と SiN/Al の Al の溶出量は、定量限界値以下であった。一方、SiO₂/Al では、Al の溶出量はおよそ $7 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ であり、未コーティング Al の

Fig. 7 Amount of dissolved aluminum ion from the coated aluminum after potentiostatic polarization at 0 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl) for 1.8 ks in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

場合のおよそ 1/10 となっている。

定電位電解終了後の試料電極の表面観察および断面観察結果を、Fig. 8 と 9 にそれぞれ示す。表面観察結果から、基板の腐食の程度が最も激しかったのは SiO₂/Al であり、断面観察からも分かるようにアノード分極測定後と同様に、腐食が膜に対して水平方向へ進行していることが示されている。DLC/Al と SiN/Al では、表面観察からは腐食はピット状に

Fig. 8 Scanning electron microscope images of the surfaces of coated aluminum after potentiostatic polarization at 0 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl) for 1.8 ks in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

Fig. 9 Optical microscope images of the cross section after potentiostatic polarization in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

生じていることが示され、断面観察からはアノード分極測定後と同様に SiN/Al では、腐食が膜に対して垂直方向へ進行し、また、DLC/Al では SiN/Al と SiO₂/Al の中間的な腐食の形態が生じていることが示されている。

3.3 定電流電解

Fig. 10 は、 $i=1 \text{ A/m}^2$ と一定にし、1.8 ks の間定電流電解を行ったときの各試料電極の電位変化を示したものである。未コーティング Al の電位は、定電流電解開始直後から若干の電位の低下がみられるが、およそ 0.1 ks 後以降は約 $E=-0.8 \text{ V}$ と一定値となっている。

一方、薄膜被覆 Al では、DLC/Al の電位変化は SiN/Al の

場合と類似しており、激しい電位変化を伴い推移している。この現象は、定電位電解の 3.2 項で述べたように、DLC/Al と SiN/Al では、腐食により剥離あるいは剥離しかけた薄膜が試料電極に再付着されたり、剥離されたりといったことによる影響が生じていることを支持する結果と考えている。これに対して SiO₂/Al では、定電流電解開始直後からおおよそ 0.25 ks までに急激な電位の低下が生じる。それ以降、電位は緩やかに低下した後、未コーティング Al の電位とほぼ同じになり、そのまま一定値を保っている。

定電流電解終了後の試料電極の表面観察結果を、Fig. 11 に示す。DLC/Al と SiN/Al ではピット状の腐食が見られるが、腐食されていない部分は平滑である。一方、SiO₂/Al で

は被覆は残存しているが全体的に表面が荒れており、このことは被覆の下で腐食が進行していることを示唆している。

一般に SiO_x 膜は薄膜作製時に水分を吸蔵し膜内部や表面のいずれにも水分が存在する傾向があるといわれている¹¹⁾。これは、 SiO_2/Al では、膜中に試験溶液の成分が浸入あるいは浸透する可能性を示唆している。つまり、 SiO_2 膜中に溶液成分が浸入あるいは浸透することによる界面近傍の基板の腐食の可能性が示唆される。Fig. 10 で見られた定電流電解開始直後からおよそ 0.25 ks までの急激な電位の低下は、 SiO_2 膜中の溶液成分の吸蔵によって起こっている可能性がある。また、Fig. 12 に示自然電位の経時変化においても、DLC/Al, SiN/Al および未コーティング Al の場合には見られない、 SiO_2/Al に特有の変化が観察される。すなわち測定開始からおよそ 2 ks までに自然電極電位は一旦、0.9 V 付近まで低下する。このような電位変化からも SiO_2 では膜の性状そのものが変化している可能性が示唆される。

Fig. 10 Change in potential of the coated aluminum during galvanostatic anodic polarization at 1 A/m^2 in 3 mass%NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

4. 考 察

4.1 薄膜被覆 Al の腐食機構

DLC 膜をはじめ、絶縁性の薄膜は電気化学反応に関与しないため、絶縁性の膜を被覆された材料の腐食は、試験溶液が薄膜中の欠陥(貫通孔やクラックなど)や、薄膜材料そのものを通して基板に達することから発生すると考えるのが妥当である。そこで、ここでは薄膜中の欠陥や薄膜材料そのものが腐食挙動にどのように関与したかを考察する。

各種電気化学測定結果から、薄膜被覆 Al の腐食の進行状況は SiN/Al と SiO_2/Al では全く異なる機構であると推察される。

著者らは既報で、DLC 膜の膜中に存在する欠陥評価を行い、DLC 膜と膜厚がほぼ同じ SiO_2 膜および SiN 膜の欠陥面積率と比較した⁸⁻¹⁰⁾。その結果、今回作製した DLC 膜は、ほぼ同じ膜厚の SiO_2 膜の欠陥面積率(欠陥面積率: およそ 5%)よりも 1/10 以上小さく、ほぼ同じ膜厚の SiN 膜と同等の欠陥面積率(欠陥面積率: およそ 0.01%)であることを明らかにしている。つまり、本実験で用いた薄膜の欠陥面積率は、DLC 膜 = SiN 膜 < SiO_2 膜の順となる。

SiO_2/Al の場合、膜中の貫通型欠陥は DLC 膜や SiN 膜に比べて非常に多い。したがって SiO_2/Al では、貫通型欠陥の密度が高いため、欠陥底部での腐食が互いに連結することで腐食が膜に対して水平方向に激しく進行すると考えている。また、 SiO_2 膜では、前述のように試験溶液に浸漬することで膜中に試験溶液を吸蔵している可能性が示唆されるが、 SiO_2 膜中への試験溶液の吸蔵による腐食の進行に関しては更に検討が必要であると考えている。

SiN/Al の場合は、アノード分極測定後の試験溶液中への Al の溶出量が最も少なく、腐食形態はピット状を呈している。このことから、SiN/Al では、膜中の貫通型欠陥を介して基板に達した腐食媒体により腐食が発生するが、SiN 膜の基板に対する付着性が良好であるために、腐食の進行が膜に

Fig. 11 Scanning electron microscope images of the surfaces of coated aluminum after galvanostatic anodic polarization in 3%NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

Fig. 12 Change in open circuit potential of the coated aluminum in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

対して垂直方向に進行すると考えられる。

DLC/Al では、各種電気化学測定結果から電気化学的特性は SiN/Al と類似していることを明らかにしたが、アノード分極後の試験溶液中には、剥離した褐色の DLC 膜の沈殿がみられた。さらに、測定後の断面観察からは、SiN/Al と SiO₂/Al の中間的な腐食の形態が生じていることが示される。

Al の腐食により形成される Al の水酸化物は、Al の約 3 倍の体積をもつ¹²⁾ことが知られている。DLC 膜は一般に形成された膜に大きな圧縮応力が生じて付着力が低下するという問題点をかかえているため、付着力の向上が課題となっている¹³⁾。このため、付着力の弱い部分では、界面での腐食生成物の堆積により、膜の破壊と剥離が生じることが考えられる。これらのことから、DLC/Al の場合、膜中の欠陥は SiN 膜とほぼ同等であり、電気化学特性は SiN/Al と類似しているにもかかわらず、膜に対して水平方向への腐食が進行したと推察される。

以上のように、各薄膜被覆 Al の腐食挙動を推論した結果、薄膜被覆 Al での腐食の進行状況の模式図を Fig. 13 に示す。Fig. 13(a) は、SiO₂/Al でみられた腐食の進行状況を示している。すなわち、貫通型欠陥が相対的に多い場合で、欠陥底部に発生する腐食の連結により、腐食が激しく進行することを示している。Fig. 13(b) は、SiN/Al でみられた腐食の進行状況を示している。すなわち、膜は水分を吸蔵あるいは透過しない性質であり、基板との付着性に優れ、かつ貫通型欠陥が相対的に少ない場合である。この場合、腐食媒体は膜中の貫通型欠陥のみを介して基板に達し、これにより腐食が発生し、腐食の進行が膜に対して垂直方向に進行するものである。Fig. 13(c) は、DLC/Al でみられた腐食の進行状況を示している。すなわち、膜が水分を吸蔵あるいは透過し

Fig. 13 Schematic illustration of three type of corrosion models about coated aluminum in 3 mass% NaCl aqueous solutions open to the air at 333 K.

ない性質であり、貫通型欠陥も相対的に少ないが、基板との付着性が劣る場合である。この場合、腐食媒体は膜中の貫通型欠陥のみを介して基板に達し、これにより腐食は発生するが、付着力の弱い部分では、腐食媒体が界面で膜に対して水平方向に浸入したり、界面での腐食生成物の堆積により、膜の破壊と剥離を生じ、Fig. 13(a) と Fig. 13(b) の中間的な進行を呈するものである。

現時点では、それぞれの薄膜被覆 Al での腐食の進行によって支配的な因子を同定することはできないが、今後、膜中の応力や膜の付着力などが耐食性にどのような影響を与えるかを詳細に調べ、腐食のメカニズムを明らかにする必要がある。

5. 結 言

アルミニウム板上にイオン化蒸着法で形成した DLC 膜の腐食特性を 3 mass% NaCl 水溶液中で調べ、その結果を SiO₂/Al と SiN/Al の腐食特性と比較し、以下の結論を得た。

- (1) DLC/Al の電気化学的挙動は SiO₂/Al とは異なり、SiN/Al のそれと類似しており、耐食性に優れることを明らかにした。
- (2) DLC/Al の腐食形態は、SiO₂/Al と SiN/Al の中間的なものであり、ピット状の腐食孔同士が合体し、膜に対して水平方向への腐食の進行も観察された。
- (3) DLC/Al, SiO₂/Al および SiN/Al の腐食の進行のモデルを提案した。

本研究の一部は、地域コンソーシアム研究開発事業で行われたものである。ここに謝意を表します。

SiO₂ 膜と SiN 膜を作製していただいた㈱サムコインターナショナル研究所、走査型電子顕微鏡観察にご協力していただいた㈱エリオニクスに深く感謝いたします。

文 献

- 1) Fred M. Kimock and Bradley J Knapp: Surface and Coatings Technology, **56**(1993), 273-279.
- 2) N. Yamamoto: J. Jpn. Soc. Tribologists, **41**(1996), 760-765.
- 3) H. Yoshida, Y. Nishizawa, T. Fujita, M. Murai, K. Takahashi and M. Odagiri: Nationl Technical Report, **41**, No. 2 (1995), 84-89.
- 4) Alfred Grill and Benard S. Meyerson: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, Chap. 5, Ed. by E. Karl Spear and John P. Dismukes, THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, INC., Pennington, New Jersey, (1994), 91-141.
- 5) A. Tsuchiyama, K. Okamura, O. Nakano, T. Nakamura and H. Hasuyama: J. Jpn. Soc. Tribologists, **43**(1998), 515-521.
- 6) Y. Hirose: J. Surface Finishing Soc. Japan, **49**(1998), 757-758.
- 7) Jong-rark LEE, M. Masuda and Y. Hayashi: J. Surface Finishing Soc. Japan, **47**(1996), 178-182.
- 8) M. Minami, A. Tsuchiyama, H. Hasuyama and Y. Shima: *Proc. of the 16th International Korea-Japan Seminar on Ceramics*, Okayama, Japan, (1999), 221-225.
- 9) A. Tsuchiyama, M. Minami, H. Hasuyama and Y. Takatani: CORROSION ENGINEERING, **48**(1999), 445-450.
- 10) NEDO: Regional R & D Consortium Project on Novel Organic Electroluminescent Devices and Related Technologies, (1999), 112-134.
- 11) S. Tabata and Yen C. HUANG ed.: SHINKUGIJUTSUN-YORU KOUKINOU KOTHING, II, Chap. 3, NIKKAN-KOGYOSHINBUNSHA, (1987), 84-157.
- 12) T. Wada: HUSHOKUBOUSHOKU-SHINPOJIUMU-SHIRYO, Vol. **80**(1989), 30-37.
- 13) M. Murakawa and S. Takeuchi: J. Surface Finishing Soc. Japan, **48**(1997), 672-677.