表面技術のパラダイム —今後の表面技術はいかにあるべきか—

村 川 亨 男*

Paradigm and New Trends in Surface Technology

Takao MURAKAWA*

Key Words : Surface Technology, Surface Characterization, Surfaces in Nanotechnology

1. はじめに

「表面処理」に代わって「表面技術」という言い方が定着したようだ。ある学会では、表面処理研究部会を表面技術研究部会と改称した。同様な事例は多く、書名でも表面処理と言わないで「表面改質」とするのが増えている。表面処理という言葉は、「処理」つまり「プロセス」というニュアンスを持っている。またその目的は防食と装飾が主で、めっき、(商品名が一般化した)アルマイト処理、塗装など種々の処理方法が研究開発されてきた。しかしこの10年間を振り返ってみると、表面処理は目的が防食と装飾だけでなく、表面に機能を付与するために行われるようになった¹⁾。例えば今日の印刷版材の主流である平版材料では、アルミニウム板を粗面化し、陽極酸化して感光性物質が塗布されている。これらの表面処理はいずれも防食や装飾のためではなく、水とインクとを混ぜて印刷する平版印刷システムにおいて、非画像部となるアルミニウム表面に保水性と親水性という「機能」を与えるために行われているのである。このような例は、最近では非常に多い。先端技術のひとつとして、宇宙観測やX線リソグラフィーなどに使われるX線結像光学系の反射鏡の製作がある。それには超平滑基板を作製し、その上に重元素と軽元素とを交互に一定の周期で、厚さを原子レベルの精度で制御しながら、クラスターイオンビーム蒸着法などいわゆるドライプロセスによって積層が行われる(多層膜反射鏡の場合)。

さて、これらの例から直観的に理解されるように、今日の表面処理技術においては、処理するためにその方法を開発するという以前に、「表面設計」が重要な役割を持っている。そして処理法としては、化学的、電気化学的プロセス以外に物理的、電気的、機械的あるいは複合的ななど多種多様なプロセスが、ウェットならびにドライ

雰囲気で行われているのである。このような状況下で、今日の表面処理技術はたんなる処理技術ではなくなりつつあり、それを超えた新しい技術になろうとしている。「表面技術」というネーミングが一般化したのはそのためであると言えよう。

では「表面技術」とはなんだろうか? 本協会が新しく表面技術協会として発足したとき、表面技術の樹が発表されたが(図1)、それは表面技術の体系というよりも表面機能の分類とその実例を示したに過ぎないように思える。そこで、私の考え方によるひとつの技術体系図を提案したい。

2. 表面技術の体系

私は今日の表面技術を、機能とマテリアルと加工プロセスの3つの軸から成る空間としてとらえたい(図2)。すなわち、表面技術とは表面に必要とされる機能に対してどのようなマテリアルを選び、それにいかなる加工を行うかを定める設計に始まり、加工された表面が必要とする機能を発現・維持しているかどうかを計測・制御する技術であると言えることができる。あるいは、与えられた材料に必要とされる表面機能を付与し、かつそれを維持するための加工プロセスを選択・工夫する技術であるにとらえてもよい^{*1)}。そして、図2の表面技術とはマト

図1 表面技術協会が提案する技術の樹
(原図の一部分のみを示す)

*テクノディシプリナリーオフィス(〒145 東京都大田区北千束2-17-14)

Techno-disciplinary Office (2-7-14 Kitasenzoku, Ohta-ku, Tokyo 145)

リックス技術であり、既存の技術の境界領域技術としての性格を持っていることも指摘しておきたい。

機能軸は、単純機能（化学的、物理的、形態的など）と複合機能（情報機能、接着機能、表面維持機能など）に分けられるが、相反物性機能（接着しやすくかつはく離しやすいなど）や表面再生機能（パルクに添加した物質が表面へ拡散して表面機能低下を補修するなど）のような新しい機能も必要となっている*2。マテリアル軸は金属、ポリマー、セラミックスなどに分類したが、異なる材料の接着技術を考えれば容易に分かるように、表面の研究と開発はそれぞれのマテリアルについて区別して行すべきではない。マテリアルのすべてにわたって、表面とはなにかを追求することが、表面の科学や工学にとって必要なのである。一方、加工軸は大別してウェットプロセスとドライプロセスに分けられる。ドライ法はマイクロデバイスに、ウェット法は大型多量消費材にという区分もかつてはあった。しかし真空装置の大型化に伴ってその区分は次第になくなり、鋼板やポリマーフィルムの連続ドライ処理がすでに実用化されている。ウェット

プロセスは、化学的あるいは電気化学的プロセスにかかわらず、新しいプロセス開発はすでに限界にあると思われるが、ドライプロセスは図3のように種々の方法がある。作業粒子について考えただけでも中性粒子、イオン、ラジカル、クラスター状態の粒子ならびにイオンがあり、それらはそれら自身の質量や電荷が異なり、加速エネルギーも変えることができる。

ということは、薄膜形成では幾つもの付着パラメータを変えながら膜物性を制御できるし、エッチングでは化学種を工夫することによって、マイクロデバイス製作における精密モルフォロジカル加工が可能となる。しかもこれらのプロセスは、金属や半導体ばかりでなく、有機物質もまたその対象にできるから、応用範囲は非常に広い。

イオンの電気化学的プロセスを利用した表面加工が全盛であったのに対し、現在ではプラズマ中のイオン、ラジカル、中性粒子、あるいは単独に生成させるかプラズマ中からとり出した種々のイオン、そして蒸発させた原子や分子を操作するプロセスを駆使しての表面加工が開花したと言えるだろう。また、これらのマイクロ粒子プロセスと並んで、ナノメータ領域の精度を実現できるメカニカル（切削、研削、研磨）加工法も開発されている。そしてこれらの加工法はいずれもナノテクノロジーを構成する重要な技術となっている。

図2のプロセス軸は加工雰囲気と加工形態という観点から分類したが、化学エネルギー、電気エネルギー、熱エネルギー、光エネルギー、機械エネルギーならびにそれらの複合的エネルギーなど加工エネルギーによって区

* 1 図2の空間座標のひとつの点 (x, y, z) に着目すると、例えばドライプロセスとしての放電処理を行い、表面にぬれ性という機能を付与したポリオレフィンポリマーというように読みとれる。これは表面技術によって造られたひとつの製品と対応する。また、ある材料の表面にひとつの機能、例えば粗面という機能を与えたいとき、そのためにはメカニカル、ケミカルなど幾つものアプローチができることも分かる。X-, Y-, Z-軸から成る表面技術体系はこのような解釈していただきたい。

* 2 このような機能は5. 3で述べるインテリジェント表面の考え方につながるものである。

図2 筆者が提案する表面技術の体系

図2の注：(1) 機能軸をはじめとする3軸を→で示したのは、次々に新しい機能、プロセスおよびマテリアルが出現しているからである。(2) マテリアル軸は化学種および形態という2つの面から分類したが、分類にかなり無理があるのは否めない。

分することもできる。また図3のドライプロセスは、作業粒子の運動エネルギーに着目して、蒸着 (0.1eV~約1 eV), スパッタリング (数eV~約百eV), イオン化プレATING (数十eV~数keV), プラズマエッチング (数百eV~数keV), イオン注入 (数十~数百keV) などの分類も可能である。さらにphysical vapor deposition (PVD) とchemical vapor deposition (CVD) の区別も一般的である。イオン工学センターの高木博士が古くから提案されているイオン工学

的表面処理法という体系もあり、そこではプラズマ法 (プラズマ中でイオンを利用するプロセス) とイオンビーム法 (イオンだけを引き出して利用するプロセス) に分けられている。ところでこれらの分類は考え方を整理したり現象を明確にするためには役立つが、重要なことは表面技術を機能・マテリアル・プロセスのマトリックスとして把握することであると私は言いたい。そのような把握ができてはじめて表面技術のパラダイムとはなにかが分かってくるだろうし、また表面技術の将来が見えて

図3 ドライプロセスで用いられる方法と原理

図3の注: (1) 真空装置に低圧ガスを導入し電界を印加してプラズマを生成し、蒸発源からの蒸発粒子をイオン化してそれを一極の基板に蒸着するのがイオン化デポジションである。それに対して、イオン源からイオンビームを引き出し、それを用いて蒸着するのがイオンビームデポジションである。その区別は、前者がプラズマ中のイオンを利用するのに対して、後者はイオンだけを利用することである。(2) ノズルから金属などの蒸気を噴出させてクラスタを生成させ、それをイオン化および加速して基板上に付着させる。数十~数百個の原子や分子に対して1個の電荷しか付与されていないため、電界加速をして原子1個に対し薄膜形成に有効な低エネルギーを与えることができる。それが、低温基板で高密度・高付着力薄膜が得られる理由と言われている。

くと思う。繰り返して言うが、個々の表面処理法や表面改質法を集めただけでは表面技術ではないのである。

3. 表面技術体系の切り口

表面技術は境界領域技術であるから、さきの技術体系にはさまざまな切り口を見ることができる。それらは幾つもの技術が関わっている切り口でもある。例えばめっきは表面技術の主要なもののひとつであるが、金属材料技術と電気化学的あるいは化学のプロセス技術が基盤技術となっている。潤滑技術は表面技術そのものとはされていないが、潤滑剤の金属表面での挙動が、潤滑剤の材料設計において考慮されなければならないという点でやはり表面技術である。同様のことが、接着、印刷、防食、触媒などの技術についても言えるだろう。そのひとつの接着について考えてみよう。接着技術は図4実線部のような構成であって接着剤の開発が最重要部であるが、表面・界面制御技術が深く関係している。ところで、ここで必要な表面・界面技術は「有機分子の固体表面における吸着現象」という観点で、さきの潤滑技術における表面技術と類似したものである。すなわち、図4の接着技術は実線で示した技術構成にあると同時に、破線で示す他の技術とも関わっているのである。

表面技術はこのような種々の切り口に見られるように、表面が重要な役割を持つ他の技術との深い関わり合いにおいて成り立っていて、一方その技術範囲は新機能のニーズと開発に伴って拡大し続けているのである。表面技術とはそのようなグローバルな技術であって、めっき技術＝表面技術というのは正しいとらえ方ではない。

表面技術の他の切り口として粉体技術がある。粉体は大きな表面積を有するゆえに、表面の形態、物性、化学構造などの制御がこの技術において重要な部分となる。そのことは一般粉体から微粒子、超微粒子さらにマイクロクラスターへと粒径が小さくなるにつれてとくに顕著である。粉体表面と展伸材表面とは本質的にはマテリアルの表面という意味で差はないのに、表面技術では展伸材表面を主として扱い、粉体技術では微粉体の表面を扱う

という慣習がある。また、薄膜は微粒子を2次元的に並べたものと考えれば、その表面は微粒子の表面とアナロジーに考えてよいはずであるが、実際は薄膜技術と微粒子技術とは異なる分野の技術として研究開発が行われている。

しかし、表面という観点からはそれらは統一して扱うべきである。そのことによって表面をより正確に把握することができ、かつ新しい技術開発や問題解決のための糸口を見出すことが可能になるであろう。例えば研磨は、ある材料をそれより硬い研磨剤で凸部をメカニカルに除くと考えられがちだが、超精密研磨では材料表面にケミカルに生成する薄層を軟らかな砥粒で極くわずかつとり除き、平滑に仕上げるという表面化学のプロセスも採用している。ここでも表面現象が関わり合っていて、表面技術のアプローチが役立つのである。半導体デバイス製造において重要なウルトラクリーン技術においては、ダスト発生防止技術が中心となるが、ダストが付着しやすい、あるいは付着したダストが除去されやすい表面を作るための表面技術的アプローチも必要である。表面技術はここでも重要で、それは粉体の凝集現象にも関係する。

表面技術はこのような様々な切り口を持っているが、それらはそれぞれ別の技術分野で研究が行われ、表面技術そのものとしての取り組みがされていないことに問題提起をしたい。技術分野別の表面研究に加えて、材料別の表面研究—鉄鋼表面、非鉄金属表面、ポリマー表面などと分けた研究にも問題がある。金属や無機物質と並んで、ポリマー薄膜も蒸着法によって製作されている今日にあって、表面研究は「マテリアルの表面」という包括的立場で行うべきである。そうすることによって表面技術の高度化が可能になると言いたい。

4. 表面技術研究の方法論

4.1 表面科学と表面工学と表面技術の関係

表面技術の体系とその様々な切り口について述べた。次に表面技術研究の方法論について考えたい。そのまゝに技術と工学と科学の関係について、混乱がないように定義付けをしておかなければならないであろう。いささか自己流の定義だが、まず科学とは様々な現象に対しその本質を知るため、その中に見いだされる普遍的な法則を探索し、現象の解明と理論構築を行うものである。それに対して技術とは、科学を種にしたり応用したりして人間の欲望を満たすものを製造・供給するためのものである。そして工学とは、技術開発においていかに科学を利用するかガイドラインを提供するものと言えよう。

この定義を認めていただけるとすれば、表面技術と表面科学を結ぶものが表面工学である。表面科学はwell-

図4 接着技術（実線円）の構成
表面・界面現象という観点で他技術（破線円）とも関わり合う

defineされた表面について「表面とはなにか」に答えるため、そこにかかる様々な現象を実験と理論から解明するのを目的とする。表面科学で発見された現象や理論を応用し実用表面に種々の機能を付与するための表面設計をする。マテリアルを選び処理プロセスを開発する—それが表面技術である*³。そしてそのための指針を与え、また pureあるいは clean surface で得られている基礎的データを、technical surface と名付けられた要因が複雑にからみ合った実用表面にいかに応用するかを教えてくださいというのが表面工学であると思う。したがってそういう工学体系の確立は技術の発展に極めて必要だが、現実には不十分と言わざるを得ない。批判的な言い方で申し訳ないが、今まで金属の表面処理の研究を行っていた研究室が表面工学研究室と名称を変えても、表面工学の研究の進展は期待できないと思う。

金属もポリマーもセラミックスも区別しないでマテリアルとして考え、接着、潤滑、印刷、触媒、エッチングなどの諸現象を、表面現象として統合してとらえる。マイクロデバイスの薄膜や超微粒表面のようなマイクロ表面と、表面処理鋼板のような大型材表面とをそれぞれ別の分野のもの、あるいは異なる技術対象と決めつけずに、表面に関わる工学としての体系作りを行う。それが表面工学ではないだろうか。今までの表面工学は、工学と言っても各論を並べたに過ぎず、総論は今なお粗末ではないだろうか。

表面とはなにかを追求し続ける表面科学や表面工学の研究室がもっと増えて、真の表面技術者—特定の材料やある技術分野に特有のプロセスだけに関わる表面技術者でなく、表面を技術的に広範にとらえることができ、表面科学や表面工学の素養を持つ技術者—が育成されれば、表面技術はさらに高度なものとなるだろう²⁾。

4. 2 表面研究における表面キャラクタリゼーションの重要性

今日の化学や生化学の進歩が分析技術に支えられているように、表面の科学と工学も表面技術も表面のキャラクタリゼーション技術が、高度化され精密化されたおかげで発展したのである。今日までに開発された表面キャラクタリゼーションのシステムを、私は図5のようにまとめている。タテ(Z)軸は手法の分類で、左あるいはより詳しく右のように区分できるだろう。ところでこれらの手法は、分析や計測をする表面がどのような性状あるいは形状かによって選択されねばならない。またキャラクタリゼーションと言っても、表面のどの部分の情報を得

図5 表面キャラクタリゼーションのシステム

たいのかを明確にしなければ手法は決まらない。ということからX-, Y-, Z-軸で構成される表面キャラクタリゼーションシステムを私は提案しているのである³⁾。表面計測は基礎研究においては現象解明に、技術研究においては製品の評価ならびに表面機能の制御に役立っているが、とくに後者の場合はオンライン計測が可能でなければならない。キャラクタリゼーション技術は次々に新技術が開発され、既存技術も精密化とコンピュータ処理とが急速に進んでいるから、表面研究者・技術者はいつもそれらをフォローし、研究に利用する必要がある。表面分析においては dynamic SIMS から有機層の精密表面分析も可能な static SIMS へ、モルフォロジ計測では走査トンネル顕微鏡から絶縁物質も対象とする AFM (Atomic Force Microscope) へという流れがあって注目したい。それぞれに依然未解決の問題が少なくないが、この流れはマテリアルがなにかを問わず、その表面を化学的に物理的に超精密にとらえることを可能にするもので、表面研究の画期的進歩をもたらすに違いない。

5. 表面技術のニュートレンド

「表面処理」から「表面技術」への流れは、たんなる言葉の変化ではなくて、表面機能化設計という新しい表面技術への志向であった。そしてその流れは将来へ向かって幾つかの新しい潮流を形成している。以下そのことについて述べ本稿をしめくくろう。

5. 1 ニューマテリアルの創製

表面処理はマテリアルの表面を改質するために行われてきたが、今ではその逆で、マテリアルを創製するために利用されている。マイクロデバイス関係に使われるマ

* 3 現在活発な研究が行われている原子オーダーの加工においては、科学と工学の区別あるいは科学と技術との違いを明確にするのは難しくなっている。技術の必要性のために科学の研究をするという表面研究のパターンが今後はしばしば出現するかもしれない。

テリアルの多くは、塊状である必要はなく薄膜状態でもいいかあるいはそうでなければならない。薄膜形成にはウェットプロセスの電着法やドライプロセスの蒸着法をはじめ図3に示した種々の表面処理法が利用できる。しかもそれらの処理において条件を工夫すれば、金属冶金、化学反応槽中での化合物やポリマーの合成などによらないで、—というよりはむしろそれらの方法では得られない新しい物性を持つ材料が生成する。

例えばシリコン基板上の蒸着アルミニウム配線は、いわゆるエレクトロマイグレーションによる断線を起こしやすいが、イオンクラスタービーム法で作製したアルミニウムでは、エレクトロマイグレーション活性化エネルギーを約0.2eVも大きくすることができて断線しにくい⁴⁾。分子線エピタキシー法で作られる超格子構造物質、イオン注入法で作られる表面合金、気相法によるダイヤモンド薄膜などなど、表面処理の手法を応用した材料創製の例は多い。これが表面技術のニュートレンドのひとつである。

5. 2 分子・原子オーダーの加工技術

表面あるいは薄膜の機能創製の究極目標のひとつは分子・原子オーダーの加工と制御を行うことで、その可能性を示したのが走査トンネル顕微鏡の出現であった。また分子・原子オーダーの加工のニーズは超LSIに続く新しい電子波デバイスの開発に端を発しているが、従来の反応性イオンエッチングの技術の壁を破るデジタルエッチングとALE (atomic layer epitaxy) の研究が進んでいる⁵⁾。デジタルエッチングは、ドライエッチングにおいて化学種が固体表面に吸着・反応・脱離をするのを同時進行に任せるのではなく、それぞれのプロセスに分けて制御し、原子層エッチングを可能にするものである。その逆がALEであるが、これは従来の分子線エピタキシーとは異なって、化学種の反応選択性と1原子層生長毎に反応が停止する自己制御機能を取り入れられている。表面加工の最先端技術はすでにここまで進展したのである。

5. 3 インテリジェント表面

インテリジェント機能とは、自らが検知し、判断し、動作する、つまりsensing, processing, actuatingの3機能を同時にもちこつことで、すでにインテリジェント材料の研究が進んでいる。表面についても同じことが考えられ、そのような表面をインテリジェント表面と呼ぶ。そのお手本となるものは生体の皮膚で、外部環境要因としての温度に対しては発汗して体温を一定に保ち、紫外線に対してはメラニンを生成して光を遮断するなどである。インテリジェント表面はまだアイデアの

段階のことが多いが、その手がかりにできるものは、金属やポリマーに添加された物質が表面に拡散するという現象、ポリマー表面分子の配向がそれと接触した物質の極性・非極性によって変化する現象、多孔性表面におけるガスの吸着・脱着など幾つもある。一方液晶やエレクトロクロミック材料を利用して調光機能を持つガラス、膨張収縮により分散導電体粒子間距離が変化しそれ自身で温度制御ができる発熱体などがすでに商品化されているし、インテリジェントビルにおける様々なニーズの中にインテリジェント壁面がある。

インテリジェント表面については、ニーズの発掘も十分でないし、アプローチの仕方も定かではないが、表面技術のニュートレンドとなることは確かであろう。

6. まとめ

各専門分野ごとの表面技術はすでに高いレベルにあり、基礎研究も成果を得ていることは本誌の各特集号を読めば分かる。たしかに薄膜工学がありプラズマ工学があり、めっき工学がある。ポリマーの表面改質研究があり粉体の表面改質研究もある。しかし、「表面とはなにか」を材料のすべてについて比較追求し、表面加工をその様々な方法を含めて体系付けながら、加工に関して新しい発想を提案する—そういう研究が少ないと思う。したがって真の表面工学の体系が確立されていないのである。言ってみれば、各論はあるが総論は乏しい。その結果として、いわゆる表面技術そのものではないが、表面も関わっている技術分野で、表面の問題を解決するためのガイディングプリンスプルが得られず、また表面技術者と呼べる技術者もいないという状況がしばしば起こっているのである。

各論でない表面技術の展開と各論でない表面工学の構築への志向を私は本文の結論としたい。

(1990-6-4 受理)

文 献

- 1) 村川享男; 金属機能表面 (近代編集, 1984)
- 2) 村川享男; 表面技術学校, バウンダリー, 6, (1), 1990以降連載中
- 3) 村川享男; 表面計測—手法のノウハウ, その進め方, 考え方, 洗浄設計, (27), 秋号, p.41 (1985)
- 4) 山田 公; ICB技術によるアルミニウムの結晶成長, 第5回イオン工学特別シンポジウム '88, p.F-1 (日刊工業新聞社, 朝イオン工学振興財団主催, 1988年11月)
- 5) 文献としては例えば, 第6回応用物理学会スクール; 原子オーダー制御プロセス—加工と評価—(1990年3月) などがある。