

光照射を利用した部分めっき

森下真也

Area Selective Photo-Plating

Shinya Morishita

要 旨

TiO₂上への光電気化学的なCu, Niの析出について検討した。これら金属が、これまで報告されていない条件下で、TiO₂上に光照射によって安定に析出することを見い出した。ICP発光分析, X線回折等によってその析出メカニズムを解析した。特に, Niの析出がナノスケールのTiO₂超微粒子の量子サイズ効果に起因していることを明らかにした。

また, この現象を無電解めっき技術と結びつけ, 光照射を利用した新しい部分めっき法として展開した。

従来法と比較して本めっき法には, 1)レジストや無電解めっき反応の核として作用するPdコロイドを必要としない, 2)簡単なプロセスにてパターンめっきができるなどの特徴がある。

本めっき法は, レジストパターンの形成が困難な曲面あるいは段差を有する基板上にパターンめっきするのに有効であり, 今後, 立体成形回路基板への展開が期待される。

Abstract

Photoelectrochemical deposition of copper and nickel on TiO₂ particles was investigated. The stable deposition of these metals on TiO₂ particles with irradiation was observed under the conditions that had not been reported previously. The deposition mechanism was investigated with ICP-AES, XRD, and other methods. It was clarified that the photoelectrochemical deposition of nickel occurred due to the quantum size effect of nano-scale TiO₂ particles.

Combining this phenomenon with electroless plating technique, the titled new plating method has been

developed. Compared to the conventional plating methods, the developed method has the following characteristics :

1) It does not require resists and Pd colloids that act as nuclei for the electroless plating reaction.

2) Metal patterns are formed by simple processes.

It is very difficult to form resist patterns on a substrate with a stepped or curved surface. Therefore, this method is more effective in forming metal patterns on the substrate. The application of this method to molded interconnection devices is expected.

キーワード

量子サイズ効果, 無電解めっき, 半導体, 表面準位, 光電気化学

1. はじめに

電子製品の小型化や部品の多様化に伴い、プリント基板上の微小部分へ簡便かつ自由に回路パターンを形成できるめっき法の開発が望まれている。このような要望に対してここ10年余り、光エネルギーを使って基板上に必要な部分に直接めっきする方法（以下、光めっき法と略）が種々検討されてきている^{1~3)}。その代表例にレーザめっき法がある⁴⁾。この方法では、冷却した無電解めっき液中に浸漬した基板に集光したレーザ光を照射し、局所的な温度上昇によって無電解めっき反応を加速して基板上に所望のめっきパターンを形成させる。従来法に比べてめっき工程の簡略化が可能となるが、高出力レーザや冷却系などを必要とし、装置的に複雑なものとなる欠点がある。

一方、光を吸収した半導体と溶液との間で起きる電子移動反応（光電気化学反応）を利用し、溶液中の金属イオンを析出させる方法がある⁵⁾。しかし、安定に析出できる金属が限られていることから貴金属の析出にのみ適用されており、無電解めっきする際の種付け工程にしか使えない状況にある⁶⁾。

本研究はこの光電気化学反応に着目し、Cu, Niなどの実用的な金属を、直接、絶縁基板上に析出（めっき）することを目指した。ここでは、(1)TiO₂上へのCu, Niの析出条件の探索、(2)析出メカニズムの解析、(3)無電解めっき反応を利用した新しい光めっき法について述べる。

2. 光電気化学反応による金属析出

2.1 Cuの析出

光電気化学反応によってTiO₂上へ金属を析出させるには、光吸収したTiO₂に対して電子を放出する作用のある物質（犠牲試薬）が必要である。そこで、種々の犠牲試薬を用いてTiO₂上への光電気化学的なCuの析出を試みた。犠牲試薬には、従来から使用されてきたメタノール^{7~9)}、酢酸¹⁰⁾のほか、電子を放出しやすいと推測されるアミン系のエチレンジアミン4酢酸（EDTA）、トリエタノールアミン（TEA）を用いた。犠牲試薬の濃度は、メタノール、酢酸では、0.2M（M = mol dm⁻³）に、EDTAおよびTEAを使用した場合には、それぞれ0.02Mとした。TiO₂には純度99.9%、粒径1~2μmのrutile（TiO₂-1と略）を使用し、濃度は1g

dm⁻³とした。更に、CuSO₄・5H₂Oを濃度0.005Mとなるように添加後、conc. H₂SO₄、NaOH溶液を加えて試料溶液のpHを5~13に調整した。光源には超高圧水銀ランプ（250W）を使用し、赤外線カットフィルタを透過した全光をかくはん中の試料溶液に10分間照射した（Fig. 1）。

その結果、犠牲試薬がメタノール、酢酸の時には試料溶液に何ら変化が見られなかったが、EDTA、TEAを使用した場合には、かなり広い条件下で試料溶液の外観が赤褐色~黄褐色に変化した。これら試料溶液をろ過、水洗し、X線回折にてろ紙上残査中の析出物を物質同定したところ、CuおよびCu₂Oの析出が確認された（Table 1）。

次に、このようにCu, Cu₂Oが析出する理由を明らかにするため、犠牲試薬としてメタノール、酢酸およびEDTAを使用した系で、それぞれ光照射時間と試料溶液中の溶存酸素濃度との関係を調べた。また、Cuの析出状況を定量的に把握するため、各時間光照射した試料溶液をろ過、水洗後、高周波プラズマ発光分析法（ICP-AES）にてろ紙上残査中のTiとCuのモル比を測定した。結果の一例（pH = 5）をFig. 2に示す。犠牲試薬がメタノール、酢酸の時には、光照射に伴う溶存酸素濃度の低下は緩やかであった。一方、EDTAを使用すると溶存酸素濃度は急激に減少し、光照射開始後約3分でその値がゼロとなった。その後、残査中のCu / Tiのモル比が増加したことから、この段階でCuが析出し始めていることがわかった。また、Cu²⁺イオンを添加しない場合、溶存酸素濃度は緩やかにしか減少しなかった。

これらの結果より推定したCu, Cu₂Oの析出メカニズムをFig. 3に示す。ここで図の縦方向は、電子のエ

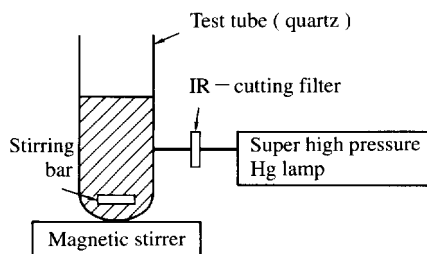
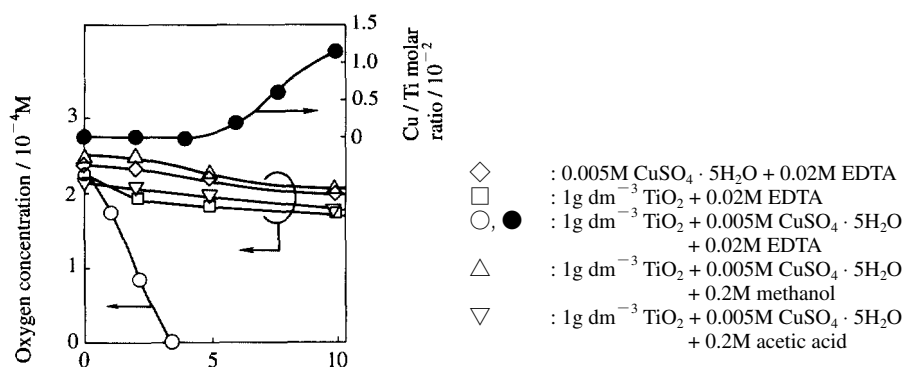
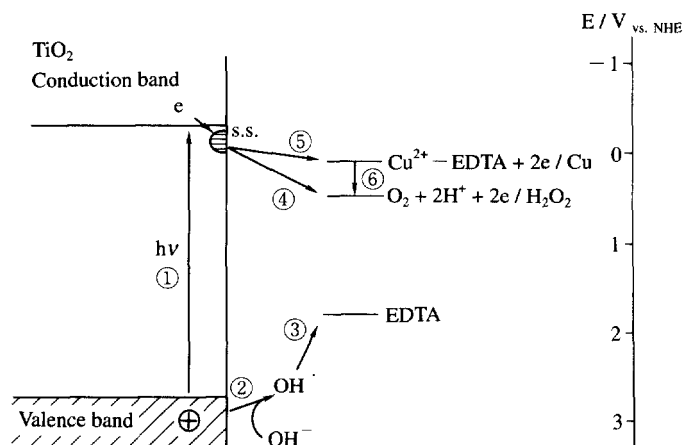


Fig. 1 Experimental setup.

Table 1 Type of deposits on TiO_2 particles with irradiation.

pH	Sacrificial electron donors				
	EDTA	TEA	Methanol	Acetic acid	
13	Cu_2O	Cu	$\times^b$	$\times$	Cu : Color of the solutions turned black or reddish black due to deposition of Cu.
11	Cu_2O	Cu_2O	$\times$	$\times$	
9	Cu	Cu_2O	$\times$	$\times$	Cu_2O : Color of the solutions turned blackish yellow due to deposition of Cu_2O .
7	Cu	Cu_2O	$\times$	$\times$	
5	Cu	— ^{a)}	—	—	

a) — denotes no changes in color.

b) $\times$ denotes CuO was formed when the pH value was adjusted.**Fig. 2** The concentration of oxygen and the Cu / Ti molar ratio of the residue as a function of irradiation time.**Fig. 3** The energy — level diagram for photoelectrochemical deposition of copper on TiO_2 particles.

エネルギーを標準水素電極 (NHE) に対して表示しており、電子は下方に移動するほどエネルギー的に安定となる。通常、 TiO_2 中の電子は、エネルギー的に安定な (すなわち、図中、下に位置する) 価電子帯に存在する。この状態の TiO_2 が光を吸収すると、光のエネルギーによって励起された電子が伝導帯に、正孔が価電子帯にそれぞれ生成する(①)。この価電子帯の正孔に対して試料溶液中の OH^- イオンから電子が放出され、 $\text{OH}^\cdot$ ラジカルが生成する(②)。生成した $\text{OH}^\cdot$ ラジカルは、次に EDTA を酸化する(③)¹¹⁻¹³。Table 2 に示したように、広い pH 領域、すなわち、 OH^- イオン濃度が大きく変化しても Cu、 Cu_2O の析出が観察されることから、これらの過程の電子移動は十分に速いと考えてよい。一方、伝導帯に光励起された電子は、 TiO_2 と溶液界面に形成される表面準位 (surface state, s. s. と略) を経由して溶存酸素(④)もしくは Cu^{2+} -EDTA 錯体(⑤)に移動する。溶存酸素が存在する場合には、いったん、電子を受け取った (還元された) Cu^{2+} -EDTA 錯体は、次に溶存酸素によって酸化される(⑥)。これら過程の電子移動速度は遅く、全反応の律速段階と推察される。 Cu^{2+} -EDTA 錯体が存在しない場合 (Fig. 2 の一□一、④の過程のみ)、溶存酸素濃度の減少が緩やかなことから、⑤、⑥の過程を経由した電子移動は、④の過程と比較してかなり速いと推測される。すなわち、 Cu^{2+} -EDTA 錯体が存在すると、試料溶液中の溶存酸素は表面準位内の光励起電子によって速やかに還元され、数分でその濃度はゼロとなる。その後は、 Cu^{2+} -EDTA 錯体の還元(⑤)のみが進行するため Cu、 Cu_2O が析出したものと推定される¹⁴。

なお、犠牲試薬がメタノール、酢酸の時にも、真空ライン等を利用して試料溶液から溶存酸素を除去すると Cu が析出した。しかし、析出した Cu と酸素が再び接触すると、Cu は容易に酸化されて Cu^{2+} イオンとな

った(⑥)。一方、犠牲試薬として EDTA、TEA を使用すると、析出物の水洗、X線回折測定等を大気雰囲気下で行っているにもかかわらず、Cu、 Cu_2O は酸化されずに安定に存在した。一般に、アミン類は金属表面に吸着し、金属が腐食するのを抑制するインヒビタとして働くことが知られている。EDTA、TEA もこのようなインヒビタとして作用し、⑥の過程の電子移動速度を著しく低下させたため、析出した Cu、 Cu_2O が安定に存在したものと推察される。

2.2 Ni の析出

本めっき法の適用範囲を更に広げるため、各種 TiO_2 、犠牲試薬を用いて Ni 析出の可能性を検討した。その結果、 TiO_2 として市販ゾルタイプの anatase (TiO_2 -2 と略) を、犠牲試薬としてクエン酸 (Cit) を使用した場合、Table 2 に示す条件下で光照射約 10 分後から試料溶液の外観が暗灰色に変化するのを認めた。そこで、各時間光照射した試料溶液をろ過、水洗後、ICP-AES にてろ紙上残査中の Ti と Ni のモル比を測定し、X線回折にて析出物の物質同定を試みた。結果を、Fig. 4 に示す。残査中の Ti / Ni モル比は光照射時間の経過とともに増加し、16 時間光照射後の残査からは、金属 Ni に対応する回折線が観察された。 TiO_2 -1 では他の条

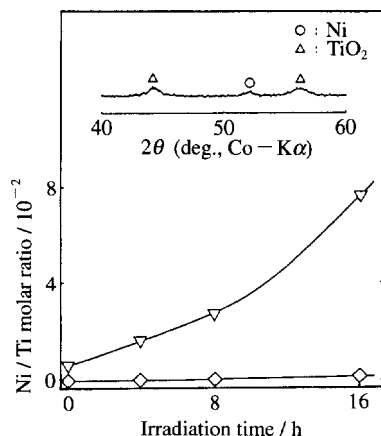


Fig. 4 The Ni / Ti molar ratio of the residue vs. irradiation time : (◇) 10g dm^{-3} TiO_2 -1 + $0.1\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.2\text{M Cit}$, (▽) 10g dm^{-3} TiO_2 -2 + $0.1\text{M NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 0.2\text{M Cit}$. Inset : X-ray diffraction pattern of the residue obtained from the solution containing TiO_2 -2 after irradiation for 16h.

Table 2 Experimental condition.

TiO_2 -2	10g dm^{-3}
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.1M
Cit	0.2M
pH	6~10
Temperature	ca. 60°C

件を全て同じにしてもNiの析出は認められず、光電気化学的なNiの析出はTiO₂-2に特有なことがわかった。

TiO₂-1とTiO₂-2の違いを明らかにするため、これら2種類のTiO₂について拡散反射スペクトルを測定した (Fig. 5)。TiO₂-1の吸収は約420nmから立ち上がっており、バンドギャップは、約3.0eVと推定される。この値は、既に報告されているrutileタイプのTiO₂ (バルク)¹⁵⁾と良く対応している。一方、TiO₂-2の吸収は約330nmから立ち上がっており、バンドギャップは約3.8eVと推定される。この値は、報告されているanataseタイプのTiO₂ (バルク)¹⁵⁾よりも約0.6eV大きい。X線の回折線の半値幅からScherrerの式をもとに粒径を計算したところ、TiO₂-2の粒径は80Å以下であった。ナノスケールの半導体超微粒子では、粒径が小さくなるに従ってバンドギャップが大きくなる現象 (量子サイズ効果) が知られており¹⁶⁾、TiO₂-2もこの量子サイズ効果によってバンドギャップが大きくなっていると推察される。

実験的に求められた酸化物半導体のバンドギャップ (E_g / eV) とフラットバンドポテンシャル ($E_{fb} / V_{vs. NHE}$) との関係を示す Fig. 6に示す¹⁷⁾。図より明らかなように、両者には、以下の式で表される良い直線関係がある。

$$E_{fb} = 3.0 - E_g$$

n型半導体であるTiO₂では、伝導帯の電位はフラットバンドポテンシャルとほぼ等しい。そのため、TiO₂-2についても上式が成立するとするならば、伝導帯の電位は、TiO₂-1よりも約0.6V卑な(負)電位にシフトしていると考えられる。

これらの結果より推定されるNiの析出メカニズムを Fig. 7に示す。ここで縦方向は、Fig. 3と同様に電子の

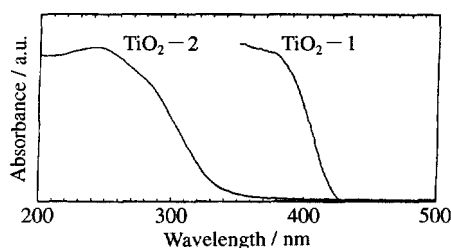


Fig. 5 Diffuse reflectance spectra of TiO₂ particles.

エネルギーである。まず、TiO₂粒子が光を吸収し、光励起された電子を伝導帯内に生成する。次に、この光励起電子は、TiO₂粒子表面にある表面準位へと移動する(①, ③)。TiO₂-1の場合、表面準位内の光励起電子は、エネルギー的にNi²⁺-Cit錯体へ移動することはできない(②)。しかし、TiO₂-2では、量子サイズ効果によって伝導帯が卑な電位にシフトしているため、表面準位内の光励起電子はエネルギー的にNi²⁺-Cit錯体へ移動することができ(④)、TiO₂-2上にNiが析出したと解釈される¹⁸⁾。

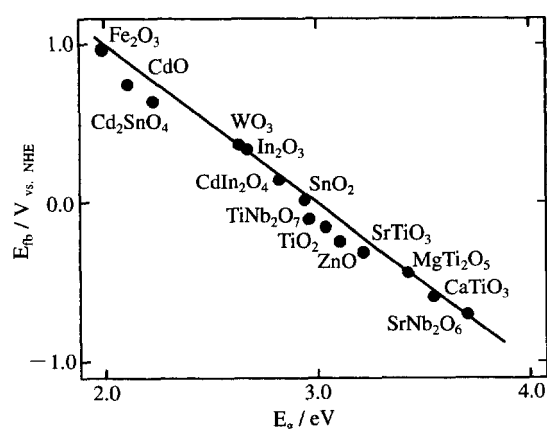


Fig. 6 E_g vs. E_{fb} on oxide type semiconductors.

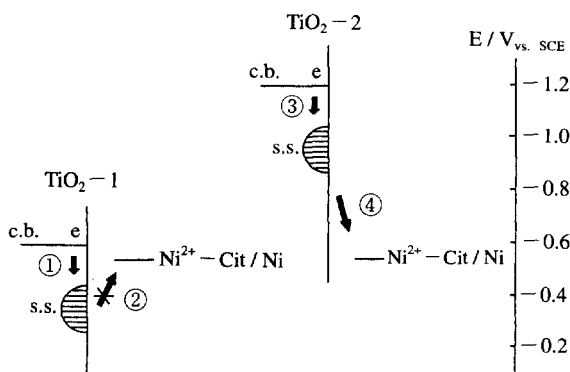


Fig. 7 The energy — level diagram for photoelectrochemical deposition of nickel on TiO₂ particles (pH = 6).

3. 部分めっき法としての応用

3.1 無電解めっきとの結合

前章で述べたように、光照射によってTiO₂上にCuおよびNiが析出することが明らかとなった。しかし、TiO₂上に析出した金属は、光が内部のTiO₂に到達するのを妨げるため、光電気化学的に析出する金属の膜厚には一定の限界があると考えられる。そこで、TiO₂上にCu薄膜が均一に析出したと仮定してこの限界膜厚を考えてみた。

Cu薄膜内である程度光吸収されると、Cu薄膜と外部との界面における多重反射の影響が小さくなり、垂直入射光(I_0)と透過光(I)とは以下の式で近似できるようになる。

$$I = (1 - R_1 / 100) \cdot (1 - R_2 / 100) \cdot I_0 \cdot \exp(-\beta \cdot \ell)$$

ここで、 R_1 : H₂O / Cu界面の反射率(%)

R_2 : Cu / TiO₂界面の反射率(%)

β : Cuの吸収係数(cm⁻¹)

ℓ : Cu薄膜の厚さ(cm)

である。

屈折率等の文献値^{19, 20)}より、TiO₂が吸収する光の波長領域(420nm以下)では、 R_1 =約40%、 β =約3.5×10⁵cm⁻¹と推定される。 R_2 については不明であるが、取りあえず透過光量が最も多くなるように R_2 =0%とすると、TiO₂上にCuが300Å(3×10⁻⁶cm)析出した時点で $I = 0.21 \cdot I_0$ となり、入射光の約21%しか内部のTiO₂に達しないことになる。つまり、光電気化学的に析出するCuの限界膜厚は300Å程度と判断され

る。一方、プリント基板のCu配線の厚さは約30μm(300,000Å)で、上記限界膜厚に比べて約3桁厚い。これらのことは、光照射のみで実用的なめっき膜厚を得ることは不可能であり、何らかの方法で析出したCuの厚膜化を図る必要があることを示唆している。

代表的な無電解CuおよびNiめっき液の組成をTable 3に示す。これらめっき液では、光電気化学反応で犠牲試薬の働きをするEDTA、Citなどが錯化剤として使用されている。この点に着目し、光照射によって析出したCu、Niを無電解めっき反応にて厚膜化することを試みた。

無電解Cuめっき液中でTiO₂担持基板を4分間光照射した後、同めっき液中に引き続き1時間保持した後、Cuの析出状態をFig. 8に示す。錯化剤として添加さ

Table 3 Composition of electroless copper and nickel plating solutions.

	Type of electroless plating solution	
	Copper	Nickel
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.04M	—
NiCl ₂ · 6H ₂ O	—	0.1M
EDTA	0.3M	—
Cit	—	0.2M
HCHO	0.1M	—
NaPH ₂ O ₂ · H ₂ O	—	0.1M

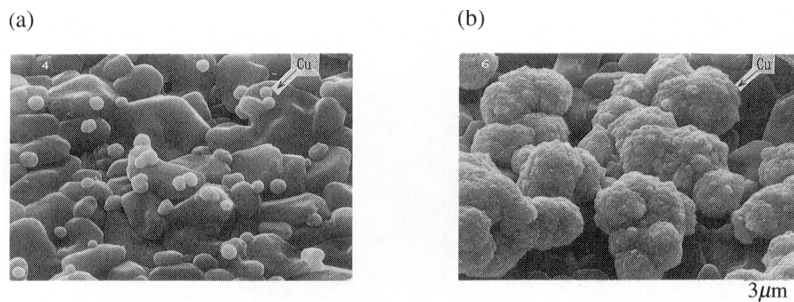


Fig. 8 Deposition of copper on TiO₂-adhered alumina plate in the electroless copper plating solution with irradiation : (a)Irradiated for 4min, (b)Irradiated for 15min and kept for 1h.

れているEDTAが犠牲試薬としても作用するため、光照射によって無電解めっき液からでも基板上に微細なCu粒子を析出させることができた (Fig. 8-a)。更にそのままめっき液中に基板を保持すると、光照射によって析出したCuを核 (反応中心) として無電解Cuめっき反応が継続されるため、Cu粒子が基板上で大きく成長することがわかった (Fig. 8-b)。このように無電解めっき反応を併用することによって、基板上の光照射部にCuの厚膜めっきが可能ことが確認された。

なお、NiについてもTiO₂-2を担持した基板と無電解Niめっき液とを用い、同じように基板上的光照射部のみに厚膜めっき可能なことを確認した。

3.2 めっき膜の特性

無電解めっき反応を併用することにより、基板上の光照射部にCuおよびNiを厚くめっきできることが明らかになった。そこで、本めっき法の特徴を把握するため、これら金属についてめっき膜の解像度と基板に対する密着力とを評価した。以下、アルミナ基板にCuめっきした場合について述べる。

3.2.1 解像度

2.5MのHF水溶液中でエッチングしたアルミナ基板にTiO₂-2を担持 (約30 $\mu\text{g cm}^{-2}$) し、マスクより約1mm後方の無電解Cuめっき液中にセットした。マスクには市販のテストターゲット (USAF 1951) を使用し、超高压水銀ランプの全光を5秒間照射した。光照射後も同めっき液中に基板をそのまま保持し、Cuを約2 μm まで成長させた。使用したマスクとめっきされたCuのパターンとをFig. 9に示す。図中、矢印で示したサイズまで3本のラインペアが互いに接触していないことから、本めっき法によって1mm当たり2本のラインを描けることが確認できた。

3.2.2 基板に対する密着力

めっき膜の密着性は、めっき膜と基板との界面状態によって決まる。すなわち、基板表面の凹凸に基づくアンカー効果と、担持したTiO₂と基板との化学的な結合力とに支配される。そこで、アルミナ基板表面を粗らすためのエッチング条件および担持TiO₂と基板との反応を促進させる熱処理条件との関係で密着性を見極めることにした。

各条件で前処理を行ったアルミナ基板を試料とし、前項と同じ条件で4mm²(2mm×2mm)の面積にCuを約

2 μm めっきした。更に薄くNiを無電解めっきした後、Cu線をハンダ付けし、ピール密着強度によって基板に対するCuめっき膜の密着性を評価した。また、従来法と比較するため、Pdコロイド法とスクリーン印刷技術によって同じ形状にCuめっきを行った基板についてもピール密着強度を測定した。

基板のエッチング量とCuめっき膜のピール密着強度との関係を、従来法と比較してFig. 10に示す。エ

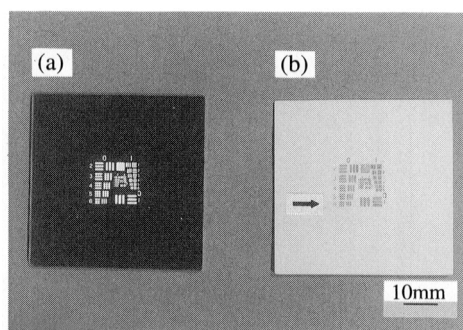


Fig. 9 (a)The mask. (b)Pattern of plated copper on the alumina plate.

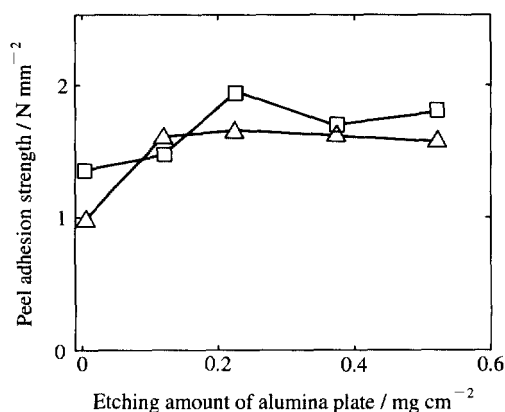


Fig. 10 Relationship between the peel adhesion strength of the copper layer and the etching amount of the alumina plate : (□) plated on TiO₂-2-adhered-alumina plate without heat treatment before plating, (△) plated on alumina plate activated with commercially available seeding solutions.

エッチング量が 0.2mg cm^{-2} 未満では、本めっき法、従来法ともにエッチング量の増加に伴いピール密着強度は増加した。これは、期待したようにエッチングによって基板表面に微細な凹凸が形成され、アンカー効果により基板とめっきされたCuとの機械的な結合力が増加したためと考えることができる。一方、エッチング量が 0.2mg cm^{-2} 以上ではアンカー効果が飽和し、ピール密着強度はほぼ一定の値となった。この領域で従来法と本めっき法とを比較すると、本法のCuめっき膜は、従来法とほぼ同等のピール密着強度であることがわかった。

次に、エッチング（約 0.37mg cm^{-2} ）したアルミナ基板を用い、 TiO_2 -2担持後の熱処理温度（各設定温度に1時間保持）とCuめっき膜のピール密着強度との関係を求めた。結果を、Fig. 11に示す。図に見られるように、ピール密着強度は 400°C 付近から熱処理温度の上昇に伴い増加した。このように、(1)比較的高い温度領域からピール密着強度が増加し始めること、(2)担持した TiO_2 -2の粒径が非常に小さく、反応性に富んでいると推察されることから、当初期待したように担持 TiO_2 -2とアルミナ基板とが反応して何らかの化学的な結合を生じたためピール密着強度が増加したと解釈される。

熱処理温度が 700°C 以上では、ピール密着強度の測

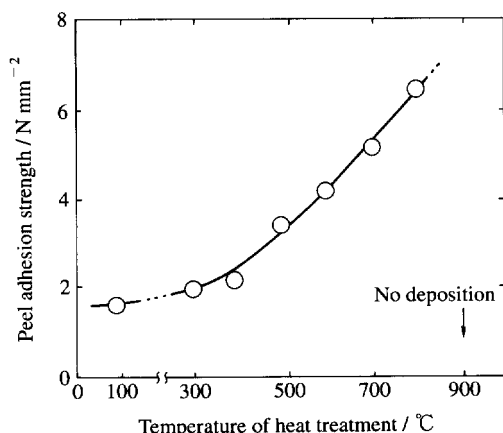


Fig. 11 Relationship between the peel adhesion strength of copper layer and temperature of the heat treatment on an alumina plate before plating.

定中に下地のアルミナ基板自体がしばしば割れることがあった。従って、この温度で熱処理することによってCuめっき膜のピール密着強度は、ほぼアルミナ基板の破壊強度に達するものと考えられる。

なお、熱処理温度が 900°C の時にはCuの析出は認められなかった。おそらく、 TiO_2 -2とアルミナ基板との反応が進んで複合酸化物（ Al_2TiO_5 等）が生成し、 TiO_2 -2が半導体としての性質を失ったためと推察される。

3. 2. 3 フルアディティブ法との比較

以上、 TiO_2 の光電気化学反応を利用しためっき法と無電解めっき法とを結合させた新しい部分めっき技術を開発した。この技術の応用先の1つにプリント基板の回路形成がある。そこで、今後、プリント基板作製法の主流になると考えられているフルアディティブ法と比較することにより本めっき法の特徴を整理した。両手法の概略をFig. 12に示す。フルアディティブ法ではPdコロイドを表面に担持した基板を用い、フォトリソの塗布、露光などによって不必要部分にレジストのパターンを形成する。その後、この基板を無電解Cuめっき液中に浸漬し、露出しているPdコロイド上で無電解Cuめっき反応を起こさせてCuのめっきパターンを形成する。一方、本めっき法ではPdコロイドの代わりに TiO_2 を担持した基板を無電解Cuめっき液に浸漬し、マスク越しに光を照射して微細なCuを析出させる。その後は、この析出したCuを核として無電解めっき反応を継続させ、基板上にCuのめっきパターンを形成する。フルアディティブ法と比較した場合、本めっき法には以下の特徴がある。

- (1)無電解Cuめっき反応の核として作用するPdコロイドを必要としない。
- (2)レジストを使用することなくめっきパターンが形成できる。
- (3)水洗等の工程がないためプロセスが簡単である。

本めっき法は、レジストを塗布するのが困難な曲面、段差を有する基板に対しても配線パターンを形成するのに有効と考えられる。このような部品として、ケース、端子および回路基板を一体化した立体成形回路基板（MID）が挙げられる。現在、MIDは、Pdを添加した樹脂で回路部を、添加しない樹脂でそれ以外の部分を射出成形後、無電解Cuめっきにて回路パターンを形成している。しかし、2回射出成形を行うことから

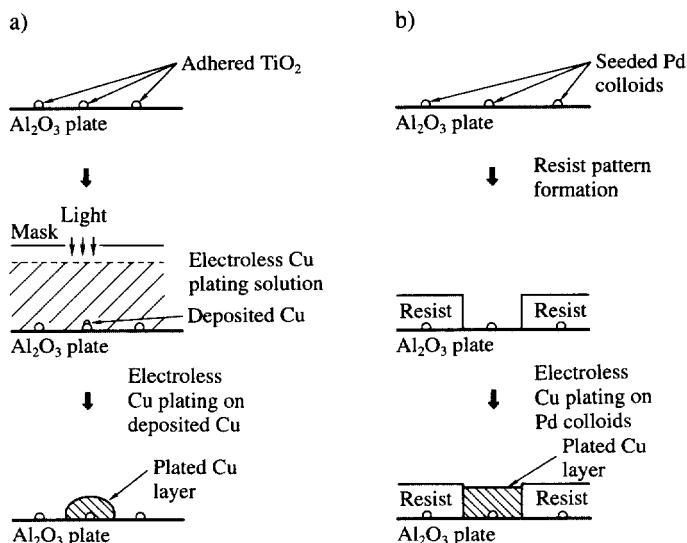


Fig. 12 Copper — pattern formation : a)Area selective photo — plating method, b)Full — additive method.

工程が煩雑であるとともに、回路パターンの精度等にも問題がある。今後、本めっき法のこれら分野での展開が期待される。

4. まとめ

TiO₂の光電気化学反応を利用したCuおよびNiの析出について検討した。その結果、これら金属が光照射によってTiO₂上に安定に析出することを見出し、その析出メカニズムを解析した。特に、Niの析出がナノスケールのTiO₂超微粒子の示す量子サイズ効果に起因していることを明らかにした。また、この現象を無電解めっき法と結び付けて新しい部分めっき法として展開し、(1)1mm当たり2本のラインを描けること、(2)めっき膜の基板に対する密着力は、従来法の約5倍にまで達することを確認した。

最後に、本研究を進めるにあたり、ICP — AES, SEM観察にて分析部川合祐三氏、材料2部梶野正樹氏にご協力頂いた。

参 考 文 献

- 1) 藤田実 : 化学工業, **41**(1990), 1025
- 2) Mance, A. M. : Appl. Phys. Lett., **60**(1992), 2350

- 3) Micheels, R. H., et al. : Appl. Phys. Lett., **39**(1981), 418
- 4) Friedrich, F. and Raub, Ch. J. : Metallober-fläche, **38**(1986), 237
- 5) 大谷文章 : 化学工業, **39**(1988), 219
- 6) Esrom, H., et al. : J. Phys. Colloq., **50**(1989), 719
- 7) Wrighton, M. S., et al. : J. Solid State Chem., **22**(1977), 17
- 8) Morrison, S. R., et al. : J. Chem. Phys., **47**(1967), 1543
- 9) Baba, R., et al. : Chem. Lett., **1986**(1986), 1307
- 10) Reiche, H., et al. : J. Phys. Chem., **83**(1979), 2248
- 11) Cundall, R. B., et al. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **72**(1976), 1642
- 12) Harvey, P. R., et al. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **79**(1982), 1381
- 13) Nishimoto, S., et al. : J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, **81**(1985), 61
- 14) Morishita, S. : Chem. Lett., **1992**(1992), 1979
- 15) 岡崎進 : 色材協会誌, **60**(1987), 333
- 16) 中村新男 : 光学, **19**(1990), 10
- 17) Scaife, D. E. : Sol. Energy, **25**(1980), 41
- 18) Morishita, S. and Suzuki, K. : Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**(1994), 843
- 19) 日本化学会 : 化学総説, No. 7 分子レベルからみた界面の電気化学, 第6章(1975), 学会出版センター
- 20) 日本化学会 : 化学便覧, II-553(1984), 丸善

著 者 紹 介



森下真也 Shinya Morishita

生年：1959年。

所属：電気化学研究室。

分野：界面電気化学，光電気化学に関する研究。

学会等：日本化学会会員。