



Title	固体表面上の液体金属の濡れに関する研究
Author(s)	豊田, 洋通
Citation	大阪大学, 2000, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3172726
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

固体表面上の液体金属の濡れに関する研究

平成 11 年 12 月

豊 田 洋 通

目 次

第 1 章 序 章	1
第 2 章 濡れの原子・電子論的解析法	11
1. 緒 言	11
2. 接 触 角	12
3. 濡れの原子論	13
4. 固体表面電子状態の解析法	16
4.1 Schrödinger 方程式と断熱近似	16
4.2 一 電 子 近 似	18
4.3 Hartree 法	18
4.4 Hartree-Fock 法	20
4.5 原子軌道の線形結合による分子軌道法	22
4.6 分子軌道計算プログラムの概要	24
4.7 ポピュレーション解析	27
5. 結 言	29
第 3 章 濡れの実験方法	32
1. 緒 言	32
2. 相互作用エネルギーによる濡れ性の評価法	32
3. 液体金属の表面エネルギー	33
4. 濡れ性と接触角に影響する因子	40
4.1 真空度の影響	40
4.2 液体金属にかかる重力の影響	43
4.3 液体金属の蒸気圧の影響	44
5. 実 験 装 置	45
6. 試 料	46
7. 実 験 方 法	48
8. 結 言	50

第 4 章	濡れの実験結果	53
1.	緒 言	53
2.	Ar ⁺ スパッタクリーニングの効果	53
3.	濡れおよび原子拡散の実験結果	56
3.1	液体 Au, Ag, Cu の結果	57
3.2	液体 Al の結果	60
3.3	液体 Ti の結果	61
3.4	液体 Fe の結果	62
3.5	接触角の測定値と相互作用エネルギー	66
4.	結 言	68
第 5 章	濡れ性の分子軌道計算による考察	70
1.	緒 言	70
2.	計 算 モ デ ル	71
3.	計 算 方 法	73
4.	計 算 結 果	74
5.	濡れ性の考察	80
6.	原子拡散の考察	82
7.	結 言	84
第 6 章	炭素系基板への原子拡散の分子軌道計算による考察	86
1.	緒 言	86
2.	計 算 モ デ ル	86
3.	計 算 方 法	90
4.	計 算 結 果	90
5.	考 察	96
6.	結 言	102
第 7 章	総 括	104
謝 辞		

第 1 章 序 章

濡れとは、一般に水などの液体が固体の表面を覆う現象であり、水の濡れで代表されるように、日常生活や自然界で身近に観察される。濡れは物理的には異なる種々の要因によって起こっている。たとえば、ガラス上の水の濡れと本研究で扱う固体基板上の液体金属の濡れは物理的には全く異なる力によって起こる現象である。前者は濡れの界面に van der Waals 力が働き、後者は共有結合または金属結合による力が働いている。濡れは、液体と固体の接触界面に働く原子間あるいは分子間の結合力、いわゆる表面間の相互作用力^{1)~4)}が原因で生ずる現象であり、本研究では界面で生じる原子間の相互作用力の種類によって濡れを分類する。界面原子間の相互作用力とは原子間で電子の授受がある共有結合、イオン結合、金属結合などの化学結合⁵⁾と電子分布の偏りから発生する双極子モーメントによる van der Waals 力の総称である^{1)~4)}。この相互作用力は固体表面の接触においても働くので^{1)~4)}、液体がその形状を自在に変えるということを除けば広義には液体－固体間の濡れと二固体間の接触は同じ現象と考えて良い。このように概念を拡張すれば、濡れは生活に身近であると同時に工業的にも重要な現象である。たとえば、電子デバイスなどの機能性薄膜の作製時においては、基板と膜との界面での密着性や電気特性が問題となる。また、複合材料におけるマトリクスとフィラーの密着性や反応性も同等の問題である。このような界面が関与する問題は、すべて界面での原子間結合の問題、つまり濡れ性の問題と考えることができる。濡れを総括的かつ理論的に解明して制御できれば、薄膜の密着、液体の濡れといった限られた現象にとどまらず、摩擦、摩耗、分子吸着、微粒子の分散などの表面や界面の性質が影響する現象の制御も、固体表面における原子間相互作用の制御として可能になる。

濡れはあまりにも身近な現象であるために、これまで工業的分野では、経験的に濡れやすい、あるいは濡れにくいというような不確定な尺度で評価されてきた。界面での原子間の化学結合に注目した濡れの理論的研究はほとんどされておらず、系の自由エネルギー変化に注目した熱力学的なエネルギー論が主で

あった⁶⁾。つまり、濡れの拡張現象のマクロな形態を、付着濡れ、浸せき濡れ、拡張濡れという三つの形態に分類したうえで、付着のエネルギー（本研究では相互作用エネルギー） γ_0 の大きさによって評価するという手法がほとんどであった。しかし、工業的には、界面で起こる化学結合の強度や原子拡散の現象の有無に注目した濡れ性の評価が重要であり、原子論的手法を用いた濡れの研究が不可欠である。

ここで濡れに関する従来の研究を概説する。濡れの研究はまず、固体表面上の液体の表面・界面張力の研究として始まった。表面張力の存在は、1805年にT.Youngにより明らかにされた⁷⁾。Youngは17世紀以来議論されてきた液体の毛管現象に接触角の概念を導入し、液体が管を濡らすとともに上昇するか、濡らさずに下降するかの違いを接触角を用いて説明した。そして、接触角が液体の表面張力、固体の表面張力、液体と固体間の界面張力の関係で決まるという概念を導いた。この概念は、後の1885年に出版されたG.Peacockの著書⁸⁾中で代数式を用いて記述されている。その後、Dupréは付着仕事の式と組み合わせて本論文中で用いるYoung-Dupréの式を導いた⁹⁾。

20世紀初めには水面に浮かぶ油膜の研究がなされ、単分子膜の研究へと発展した。単分子膜の研究は、1890年にPockelsが考案した実験装置¹⁰⁾をRayleighが改良して始まった¹¹⁾。この装置は現在の表面圧計の原型である。Rayleighは、油膜の研究により単分子膜の存在を示唆した。I.LangmuirとK.B.Blodgettは、これらの研究をさらに発展させ、単分子膜の研究を大成させた¹²⁾¹³⁾。この膜は現在LB膜（Langmuir-Blodgett膜）と呼ばれる。単分子膜に関する研究は、分子間力に支配された濡れに関する研究といえる。単分子膜技術においては、膜材料が液体表面に均一に広がることが重要であるため、以後の濡れの研究においては濡れの拡張現象および自由エネルギーの熱力学的平衡に関する研究に重点が置かれ、濡れの界面での金属結合や共有結合による化学反応はほとんど注目されなかった。現在の濡れを扱っている多くの著書は、すべて当時の理論に基づいて書かれており原子論、電子論に基づく新規の濡れの理論はほとんど無い^{14)~40)}。

液体金属の濡れに関する研究は、液体金属が高温で酸化されやすく、濡れが雰囲気の影響を非常に受けやすいため、雰囲気作りとしての真空技術の発達に

伴って進展した。1930 年頃から不活性ガスまたは真空中での各種液体金属の濡れを観察する実験が行なわれた^{41)~45)}。Bondi は 1952 年以前に報告された液体金属の濡れに関する実験を調査し、データを整理した⁴⁶⁾。その論文中で Bondi は、液体金属の濡れ性実験においては、純粋な液体金属材料と真に清浄な基板表面と真に不活性もしくは制御された雰囲気が必要であるが、掲載したこれまでの実験においては十分な対策が認められないと述べている。また、すべての濡れ性の実験データは”Wets”, ”Wets well”, ”No wetting”などの定性的な表記にとどまっている。当時の濡れの研究の着眼点は濡れの拡張現象（非平衡状態）であり、濡れの平衡状態での相互作用エネルギーについては述べられていない。

濡れ性を定量的に評価するためには、接触角を再現性良く求める必要がある。接触角の測定は 1946 年に Zisman らがゴニオメータに取り付けた顕微鏡で直接液滴の接触角を測定したことに始まる⁴⁷⁾。その後、Ottewill が前進接触角と後退接触角の概念を導入した⁴⁸⁾。Ottewill は液滴と基板のプロファイルを平行光源を用いて光学顕微鏡により写真撮影することで接触角を測定した。この方法は、真空チャンバのガラス窓を通して、液体金属の接触角を真空中で測定することができるため、1966 年の Grez⁴⁹⁾、1967 年の Aldrich⁵⁰⁾らをはじめとし、現在に至るまで静止液滴法 (Sessile drop method) として多くの研究で採用されてきた。この接触角の測定方法においては、液体金属の液滴と基板の陰のみが写真に写るため、濡れの先端の接触角形成部分の詳細な観察は不可能である。また、液体金属表面および基板表面に残存する酸化膜などの不純物の存在をチェックし、真に清浄な雰囲気での濡れを調べることはできない。そのため、実験者によって接触角の測定値が異なり、工業製品の製作現場では、必要となる材料の組み合わせごとに独自の実験データを採る以外に方法はなかった。

濡れの問題を統一的に理解し、制御を行っていくためには、原子レベルでの異種原子間の反応・結合・拡散の解析が不可欠であり、さらに原子レベルでの解析に見合った清浄表面での実験が必要である。このような立場で濡れを実験的に解明した研究はほとんど無い。1995 年 Furuya らは、半導体の細配線に現在使われている Al の代わりに電気伝導度のよい Cu を用いる必要性から、Cu と基板の密着性評価が重要であるとして、超高真空チャンバ内で冷陰極電界放射走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) による in-situ 観察により濡れの先端の接触角形成部

分の接触角を測定している⁵¹⁾。著者らが1992年に液体金属の接触角の測定方法を提案^{52)~55)}して以来、いわゆる静止液滴法以外で濡れの先端の接触角形成部分の拡大像から接触角の測定を行っている例はこの報告以外ほとんど無い。

一方、電子論を用いた理論的な濡れの解析としては直接的には例が無いが、濡れに関係が深い研究としては、金属表面・界面における化学反応を非経験的分子軌道計算を用いて理論的に解析する研究が1980年頃から行われている⁵⁶⁾。この頃より、ベクトル計算、並列計算のアルゴリズムが分子軌道計算に導入され、実験による測定値に基づく経験値を用いない純理論的数値計算を用いた分子軌道計算プログラムが開発された。さらに、電子の交換相関相互作用や相対論的効果の補正を取り入れた計算理論の構築も行われた。その結果、今まで計算のできなかった大きなモデルでの重金属、遷移金属の固体、液体などの原子集合体で化学反応の解析が可能となった⁵⁷⁾。液体金属の濡れの解明においては、*d*軌道の結合の異方性の効果が大きく影響することは明らかであり、非経験的分子軌道計算手法を用いた濡れの界面での原子間結合の特性を解明^{58)~63)}して濡れ性や原子拡散を予測できるようにすることが急務である。

そこで本研究の目的は、濡れ性および原子拡散を原子論的な立場から解釈して実験的に正しく評価し、電子論を用いて理論的に解明することである。濡れは、接触二物質の界面における原子間の化学的結合状態に非常に敏感なものである。本研究では、超高真空に予備排気した後の高純度 Ar 雰囲気中において、高純度の液体金属材料および基板材料に Ar⁺スパッタクリーニングを施し、材料の酸化による濡れ性への影響を極力取り除きながら濡れの実験を行う。さらに、従来から濡れの見安とされてきた接触角を原子論的に解釈し直して、濡れの先端部分の微小領域に着目した接触角の評価方法を確立する。接触角の値から見積もられる相互作用エネルギー（付着の仕事）および接触界面における原子拡散現象を定性的に評価するために、経験的パラメータを用いない非経験的分子軌道計算（Hartree-Fock 法）により、濡れに関わる界面原子の電子状態を求めて検討を行う。本研究の概要を示すと以下のようなになる。

第2章では、濡れを研究する上での理論的な基礎を述べている。まず、固体表面上の濡れを客観的に評価するために、これまで見かけ上のマクロスコピックな形態で整理されていた濡れ概念を、原子論的に再考察し、実験による評

価に必要な濡れの接触角関係式 (Young の式) を導出している。ここで得られた概念は第 3 章, 第 4 章の濡れの実験において用いている。次に, 固体表面上の濡れを理論的に明らかにするために, 必要な任意の異種原子間の化学結合に基づく電子状態を, 非経験的分子軌道計算手法である Hartree-Fock 法を用いて理論的に解析する方法について説明している。そして, 日本電気株式会社製非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS (Ab-initio Molecular Orbital System for Supercomputers) を用いて分子軌道計算モデルの最安定状態を求めるための手順について説明している。また, 液体金属と固体の接触界面における原子拡散現象を考察するために必要な原子間の共有結合の強さを定性的に評価することができる Mulliken のポピュレーション解析法について説明している。これらの方法は第 5 章, 第 6 章における電子状態の解析において用いている。

第 3 章では, 濡れの実験を行う上での技術的事項について述べている。まず, 第 2 章で導かれた Young の式と接触系における表面・界面エネルギーの関係式から濡れ性の定量的評価に必要な Young-Dupré の式を導いている。次に, 相互作用エネルギー評価値を Young-Dupré の式を用いて得るときに必要な液体金属の表面エネルギー測定値について, 過去の実験例を調査して系統的に整理することで, 清浄環境下において信頼して使用できる値を推定している。さらに, 固体表面上の液体金属の濡れ性を実験的に評価するにあたり, 接触角測定値に影響を与える因子について考察している。具体的には, 測定の雰囲気の高真空度, 液体金属液滴にかかる重力, 液体金属の蒸気圧, 基板および液体金属の酸化の各影響について述べている。最後に, 上記の影響を極力抑えた濡れ性の実験装置と実験方法について説明している。液体金属の接触角形成部には, より高温でないと融解しない酸化物などの不純物が停留し, 液体金属と基板による真の接触角の形成を妨げる。濡れの実験を超高真空中で行っても, 液体金属は非常に高温であるから, 実験槽にわずかに残留する酸素により酸化物が形成され続ける。そこで, 本章では酸化物の影響を完全に排除するため, 超高真空に予備排気した後の高純度 Ar 雰囲気中において, 高純度の液体金属材料に Ar⁺ スパッタクリーニングを施しながら, 濡れ実験を行う独自の実験方法を提案している。また, 濡れの先端部分の微小領域に着目した接触角の評価方法についても述べている。炭素系基板上では液体金属の濡れ性が非常に悪く, 濡れの実

験が困難であったため、 Ar^+ スパッタクリーニングによる清浄化を行いながら基板上に液体金属を蒸着して濡れの実験を行う方法についても述べている。本章で得られた知見は第4章の濡れの実験結果を得る際に用いている。

第4章では、タングステン基板および二種類の炭素基板上（ガラス状炭素基板、高配向性熱分解グラファイト基板）における五種類の液体金属（Au, Ag, Cu, Al, Fe, Ti）の濡れ性および原子拡散を実験的に評価している。原子拡散については、同じ系において一定温度、一定時間による基板と液体金属の原子拡散を走査型電子顕微鏡により観察して評価を行っている。はじめに、第4章で提案した Ar^+ スパッタクリーニングの接触角の測定における有効性を証明している。具体的には、液体 Ag などの酸化されやすい液体金属ほど、 Ar^+ スパッタクリーニングの効果により接触角が低減し、真の接触角に近づくことを実験により示している。次に、各実験結果を走査型電子顕微鏡（SEM）写真と接触角の測定値により示している。ここで、炭素基板と液体 Fe については、ガラス状炭素基板と高配向性熱分解グラファイト基板で原子拡散に違いが認められたため、より詳細な元素分析を走査型オージェ電子分光分析装置により行っている。Fe と炭素基板の原子拡散性が、炭素基板の結晶性、結晶面によって大きく異なることを示し、従来の常識と異なる新たな知見が得られたことを示している。

第5章では、濡れを二原子分子およびクラスターの両モデルで表し、非経験的分子軌道計算によって、二物質間の濡れの界面における原子間結合エネルギーを計算している。そして、第4章の濡れ性の実験から求められた相互作用エネルギーの測定値との相関について検討を行い、濡れ性がクラスターモデルの付着原子の結合エネルギーによって定性的に評価できることを示している。また、分子軌道の詳細な解析により、液体金属と基板間の原子拡散と液体金属と基板表面原子との方向性の強い p または d 軌道による結合の関与を調べている。

第6章では、炭素系基板表面の電子状態をエチレンモデルで再現し、非経験的分子軌道計算によって、液体金属原子との化学結合を分析し、基板と液体金属の原子拡散現象の原因を調べている。エチレンモデルの炭素原子間の結合状態に注目して、エチレンモデルと金属原子間の断熱ポテンシャルおよびボンドポピュレーションを計算し、第4章の界面原子拡散の実験結果と比較検討を行っている。そして、濡れにおける液体金属と炭素系基板との界面原子拡散の主

要因が、液体金属原子の p 軌道または d 軌道といった方向性の強い軌道と基板原子間の反結合性軌道との混成によって生じる軌道が電子に占有されることで基板原子間結合が弱まることであることを明らかにしている。

第 7 章は、本研究の総括であり、得られた結論を述べている。

参 考 文 献

- 1) 森 勇藏,杉山和久,遠藤勝義,後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究 (第 1 報) —界面エネルギーの原子論的評価—, 精密工学会誌, 52, 10, (1986) 1795-1801.
- 2) 森 勇藏,遠藤勝義,山内和人,王 暉,井出 徹: 固体表面間の相互作用力に関する研究 (第 2 報) —超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域—, 精密工学会誌, 57, 2, (1991) 310-317.
- 3) 森 勇藏,遠藤勝義,山内和人,王 暉,井出 徹,後藤英和: ダイヤモンドと金属の表面原子間の結合力に関する研究, 精密工学会誌, 57, 5, (1991) 881-886.
- 4) 遠藤勝義: 大阪大学博士 (工学) 論文, (1990).
- 5) L.Pauling 著,小泉正夫訳: 化学結合論, 共立出版, (1942).
- 6) 佐々木恒孝,玉井康勝,久松敬弘,前田正雄: 表面工学講座 3, 界面現象の基礎, 朝倉書店, (1973) 204.
- 7) T.Young: An Essay on the Cohesion of Fluids, Phil. Trans. Roy. Soc., London, 95, (1805) 65-87.
- 8) T.Young: Miscellaneous Works, 1, G.Peacock, Ed., Murray, London (1855) 418.
- 9) A.Dupré: Théorie Mécanique de la Chaleur, Paris, Gauthier Villars (1869) 369.
- 10) A.Pockels: Nature, 43, (1891) 437.
- 11) Load Rayleigh: Phil. Mag., 48, (1899) 331.
- 12) I.Langmuir: The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids., J. Am. Chem. Soc., 39, (1917) 1848-1906.
- 13) K.B.Blodgett: J. Am. Chem. Soc., 57, (1935) 1007.
- 14) 佐々木恒孝,玉井康勝,久松敬弘,前田正雄: 表面工学講座 3, 界面現象の基礎, 朝倉書店, (1973).
- 15) 井上勝也: 現代物理学序説, 改訂版, 培風館, (1981).

- 16) 日本化学会: 化学の原典 7, 界面化学, 学会出版センター, (1975).
- 17) 渡辺信淳, 渡辺昌, 玉井康勝: 表面および界面, 共立出版, (1973).
- 18) N.B.HANNAY 著, 井口洋夫, 相原惇一, 井上勝也訳: 固体の化学, 培風館, (1971).
- 19) 日本化学会: 新実験化学講座 18, 界面とコロイド, 丸善, (1977).
- 20) 近藤保: 界面化学, 三共出版, (1970).
- 21) 刈米孝夫: 界面活性剤の性質と応用, 幸書房, (1980).
- 22) 岡部平八郎: 界面工学, 共立出版, (1986).
- 23) 日本金属学会: 金属物性基礎講座 10, 界面物性, 丸善, (1976).
- 24) 田丸謙二: 界面の化学, 岩波書店, (1980).
- 25) 近藤精一, 石川達雄, 安部郁夫: 化学セミナー, 吸着の科学, 丸善, (1991).
- 26) 水島宜彦, 原留美吉, 玉井康勝: 物性工学講座, 薄膜物性工学・界面物性工学, オーム社, (1968).
- 27) 日本金属学会: 講座・現代の金属学, 材料編 9, 金属表面物性工学, 丸善, (1990).
- 28) D.M.Young, A.D.Crowell: ガスの物理吸着(Physical adsorption of gases), 産業図書, (1967).
- 29) 高分子学会: 新高分子実験学 10, 高分子の物性(3), 表面・界面と膜・輸送, 共立出版, (1995).
- 30) 入山啓治: 表面・薄膜分子設計シリーズ 1, LB 膜の分子デザイン, 共立出版, (1988).
- 31) 近藤保, 鈴木四朗: やさしいコロイドと界面の科学, 三共出版, (1983).
- 32) 材料技術研究協会編集委員会: 複合材料と界面, 総合技術出版, (1986).
- 33) 林毅: 複合材料工学, 日科技連, (1971).
- 34) W.J.Moore, 藤代亮一: 物理化学(下), 第4版, 東京化学同人, (1974).
- 35) 村川享男: 金属機能表面, 近代編集社, (1984).
- 36) 日本化学会: コロイド化学 I, 基礎および分散・吸着, 東京化学同人, (1995).
- 37) J.N.Israelachvili 著, 近藤保, 大島広行訳: 分子間力と表面力(改訂新版), 朝倉書店, (1995).
- 38) 小石真純, 角田光雄: 粉体の表面科学, 日刊工業新聞社, (1975).
- 39) 北原文雄: 界面・コロイド化学の基礎, 講談社サイエンティフィク, (1994).

- 40) B.Jirgensons,M.E.Straumanis 著,玉虫文一監訳: コロイド化学, 培風館, (1967).
- 41) G.L.J.Bailey, and H.C.Watkins: J. Inst. Metals, **80**, 2, (1951/2) 57.
- 42) E.T.Daniels: Trans. Faraday Soc., **31**, (1935) 1277.
- 43) L.O.Olsen, et al.: J. Appl. Phys., **16**, (1945) 425.
- 44) G.Tammann, and F.Arntz: Z. anorg. allgem. Chem., **192**, (1930) 45.
- 45) G.Tammann, and A.Ruhenbeck: Z. anorg. allgem. Chem., **223**, (1935) 192.
- 46) A.Bondi: The Spreading of Liquid Metals on Solid Surfaces, Chem. Rev., **52**, (1953) 417.
- 47) W.C.Bigelow, D.L.Pickett, and W.A.Zisman: J. Colloid Sci., **1**, (1946) 513.
- 48) Arthur W.Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, (1982) 342.
- 49) R.D.Grez: Surface Sci., **4**, (1966) 255.
- 50) R.G.Aldrich, and D.V.Keller,Jr.: A Sessile Drop Study of Liquid-Solid Adhesion for the System Indium(l)-Aluminum Using Ultrahigh Vacuum Techniques, J. Phys. Chem., **72**, 4, (1968) 1092.
- 51) A.Furuya, N.Hosoi, and Y.Ohshita: Evaluation of Cu Adheesive Energy on Barrier Metals by Means of Contact-Angle Measurement, J. Appl. Phys., **78**, 10, (1995) 5989-5992.
- 52) 井出徹,豊田洋通,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 固体表面での濡れ性制御に関する研究 (第1報) -液体金属の濡れ性とその量子力学的評価-, 1992 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (1992) 369-370.
- 53) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価, 精密工学会誌, **64**, 5 (1998) 753-757.
- 54) 豊田洋通,井出徹,八木秀次: 液体金属の濡れ性評価法, 愛媛大学工学部紀要, **18**, (1999) 65-72.
- 55) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,遠藤勝義,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価 (第2報) -液体金属の濡れ性と原子拡散の検討-, 精密工学会誌, 投稿中.
- 56) 森永正彦,湯川夏夫,足立裕彦: クラスタ理論による合金電子構造の計算とその応用, 日本金属学会会報, **23**, 11 (1984) 911-919.

- 57) B.Hammer, and J.K.Nørskov: Why gold is the noblest of all the metals, *Nature*, **376**, 20, (1995) 238-240.
- 58) H.Toyota, T.Ide, H.Yagi, H.Goto, K.Endo, K.Hirose, and Y.Mori: An explanation of the wetting and the mutual diffusion mechanisms of liquid metals using ab-initio atomic orbital calculation, *Computational Materials Science*, **14**, (1999) 129-131.
- 59) H.Toyota, T.Ide, H.Yagi, H.Goto, K.Endo, K.Hirose, and Y.Mori: An experimental evaluation and ab-initio atomic orbital calculation for wetting phenomenon of liquid metal, *Proceedings of the Japan China Bilateral Symposium on Advanced Manufacturing Engineering*, (1996) 95-100.
- 60) H.Toyota, T.Ide, H.Yagi, H.Goto, K.Endo, K.Hirose, and Y.Mori: A new measurement and ab-initio molecular orbital calculation of wettability, *Transactions of the Material Research Society of Japan*, **20**, (1996) 827-830.
- 61) H.Toyota, T.Ide, H.Yagi, H.Goto, K.Endo, K.Hirose and Y.Mori: Wettability and atomic diffusibility of liquid metals on solid surfaces, *Precision science and technology for perfect surfaces*, JSPE publication series, **3** (1999) 983.
- 62) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,後藤英和,遠藤勝義,広瀬喜久治,森勇藏: 液体金属の濡れ現象に関する分子軌道計算による考察, 精密工学会誌, 投稿中.
- 63) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,後藤英和,遠藤勝義,広瀬喜久治,森勇藏: 炭素系基板への金属原子拡散過程の分子軌道論的解明, 精密工学会誌, 投稿中.

第 2 章 濡れの原子・電子論的解析法

1. 緒 言

濡れとは、液体が固体の表面を覆う現象であり、液体と固体の接触界面に働く原子間あるいは分子間の結合力、いわゆる表面間の相互作用力^{1)~4)}が原因で生ずると考えられる。濡れは身近な現象であるために、これまで、工業的には経験的に濡れやすい、あるいは濡れにくいというような不確定な尺度で評価されてきた。学問的には、界面での原子間の化学結合に注目した濡れの研究はほとんどされておらず、系の自由エネルギー変化に注目した熱力学的なエネルギー論が主であった。しかし、様々な工業製品の生産現場で濡れ性を制御するために実際に必要となる理論は、従来の熱力学に基づく濡れの理論ではなく、界面で起こる化学結合の強度や原子拡散の現象を説明し得る原子論あるいは電子論に基づく濡れの理論である。

本章では、固体表面上の濡れを原子論あるいは電子論に基づいて評価するために、これまで見かけ上のマクロスコピックな形態で整理されていた濡れ概念を、原子論的に再考察し、実験による評価に必要な濡れの接触角関係式(Youngの式)の導出を行う。また、固体表面上の濡れの原理を明らかにするために、必要な任意の異種原子間の化学結合に基づく電子状態を、非経験的分子軌道計算手法である Hartree-Fock 法を用いて解析する方法について説明している。さらに、日本電気株式会社製非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS (Ab initio Molecular Orbital System for Supercomputers)を用いて分子軌道計算モデルの最安定状態を求めるための手順について説明している。最後に、液体金属と固体の接触界面における原子拡散現象を考察するために必要な原子間の共有結合の強さを定性的に評価することができる Mulliken のポピュレーション解析法について説明している。

2. 接 触 角

濡れ性を評価するためには接触角の概念が必要である．ここでは，従来から行われてきた接触角の定義を簡単に述べる⁵⁾⁶⁾．

濡れとは，固体表面が液体で覆われる現象のことを示す．濡れの最も単純な形は，図 2.1 のような半球形液滴として表される．濡れ性は接触角 θ で規定され，接触角は図 2.1 に示すように液体と固体それぞれの表面の交点で液面に引いた接線と固体表面のなす角で，液体が含まれる側の角として定義される．

接触角は，形成される状況により違いを生じる．図 2.2 に示すように，固体表面上を液体が濡れ拡がりつつある状態で θ の大きさを測定した前進接触角 (advancing contact angle) θ_a と，固体表面が現れてくる状態で測定した後退接触角 (receding contact angle) θ_r がある．

一般に，両者は等しくならず履歴現象(hysteresis)を示し， $\theta_a > \theta_r$ となる．実験条件により，この差は数十度におよぶことがある．履歴現象が生じる原因としては，表面粗さと不均一な吸着物による表面汚染の影響が考えられる．

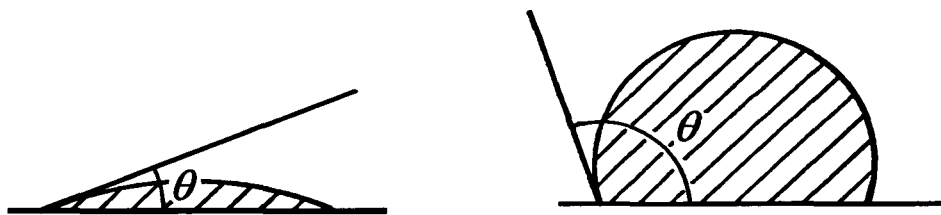


図 2.1 接触角の定義

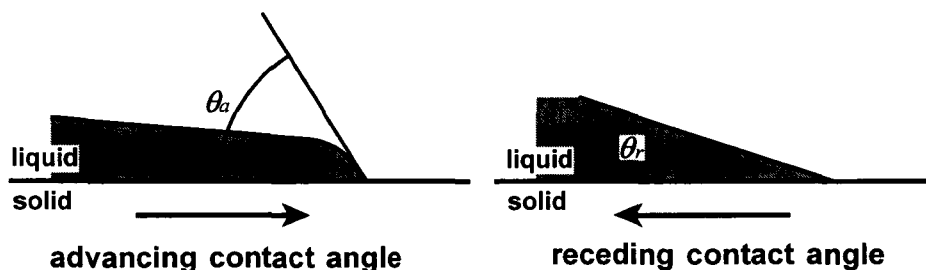


図 2.2 前進接触角と後退接触角

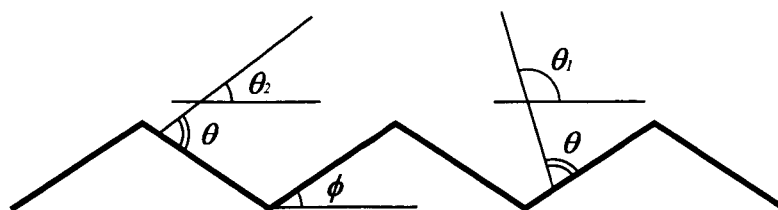


図 2.3 粗さと接触角

また，固体表面に図 2.3 のような三角で近似されるような凸凹があると，見かけの接触角はその条件で異なってくる．これより， $\theta_1 = \theta + \phi$ ， $\theta_2 = \theta - \phi$ となる．完全に平滑な表面上では， $\theta_1 = \theta_2$ となるはずであるから， θ の測定精度以下に ϕ がなるように固体表面を仕上げる必要がある．基板表面が吸着物や不純物などに汚染されている場合には，基板表面の吸着不純物により，基板表面原子層がまだ濡れていない部分とすでに濡れた部分で変わり，前進接触角と後退接触角に差が生じる原因となる．基板の表面粗さが小さく，表面汚染がない場合には， $\theta_a = \theta_r$ となるはずである．接触角の測定に際しては，以上の表面粗さと不均一な吸着物による表面汚染の影響について十分考慮することが不可欠である．

3. 濡れの原子論

従来の濡れの理論では，濡れは「付着濡れ」「拡張濡れ」「浸漬濡れ」の三つの型に分類できる⁵⁾としているが，本研究ではこれをあくまでも見かけ上のマクロな濡れの形態による分類として位置づける．界面で化学結合が生じているすべての濡れの形態は，次の三要素が個別に影響を与えることによって生じると考えて実験と解析を行う⁷⁾⁸⁾．

- (1) 界面での化学結合による付着力
- (2) 基板上での濡れ物質の表面拡散力
- (3) 基板内への濡れ物質の侵入・拡散力

図 2.4 に濡れの各要素を模式的に表す．本研究では，(1)の付着力が大きい濡れの状態を「濡れ性が良い」状態と考え，(2)，(3)の要素と区別して(1)の要素を実験により抽出することで濡れ性を評価する．液体金属の濡れの場合，(1)の付

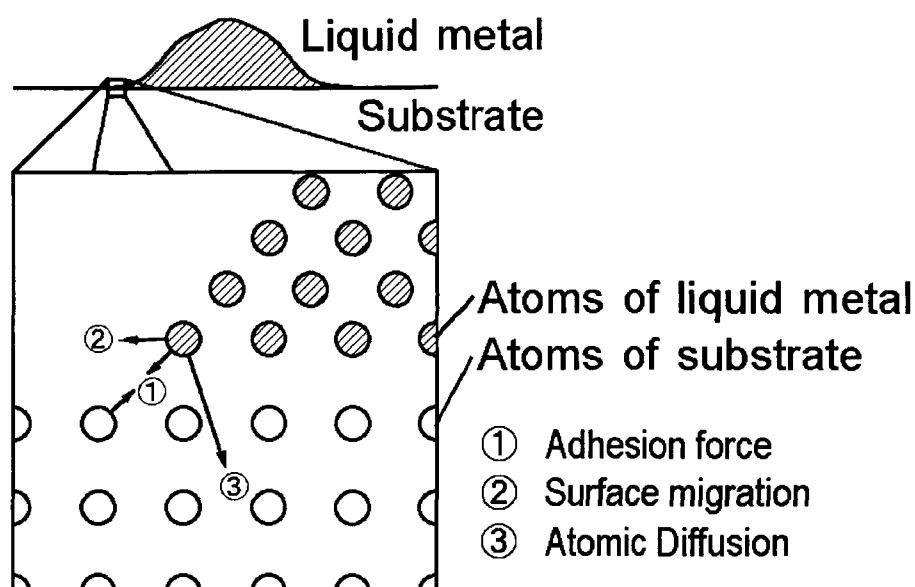


図 2.4 濡れの要素

着力は濡れている液体金属の接触角に強く影響するはずである。濡れの過程においては、(2)の表面拡散が同時に起こるため、真の接触角の測定が非常に困難になる。従来の接触角の測定方法は、静止液滴法(Sessile Drop Method)⁹⁾¹⁰⁾なる手法が一般的であった。この方法は基板として平板を用い、実験容器（真空チャンバ）の外から光学顕微鏡で 100 倍程度の拡大陰影写真を撮影し、液滴の輪郭形状から θ を測定するものである。この方法においては、液滴が薄く広がった場合には、拡大倍率の不足のため接触角の測定ができない。本研究での実験の場合、接触角が現れる領域の大きさは、W 基板表面上での Cu の実験では約 $0.1\mu\text{m}$ であった。このような小さい領域の接触角を測定するためには SEM 等で $10^4 \sim 10^5$ 倍に拡大せねばならない。なぜなら、W 表面上の Au, Ag, Cu の濡れでは、100 倍程度の拡大映像では接触角はすべて 0° を示していたからである。つまり、従来の多くの実験においては、付着力に相当する接触角が測定できていなかった可能性がある。

つぎに、原子論的観点からみた Young の式¹¹⁾¹²⁾の解釈について述べる。これまで Young の式は接触角形成部先端、すなわち、固相、液相、気相の三重接触点において、熱力学的な表面自由エネルギーあるいは表面張力の釣り合いから

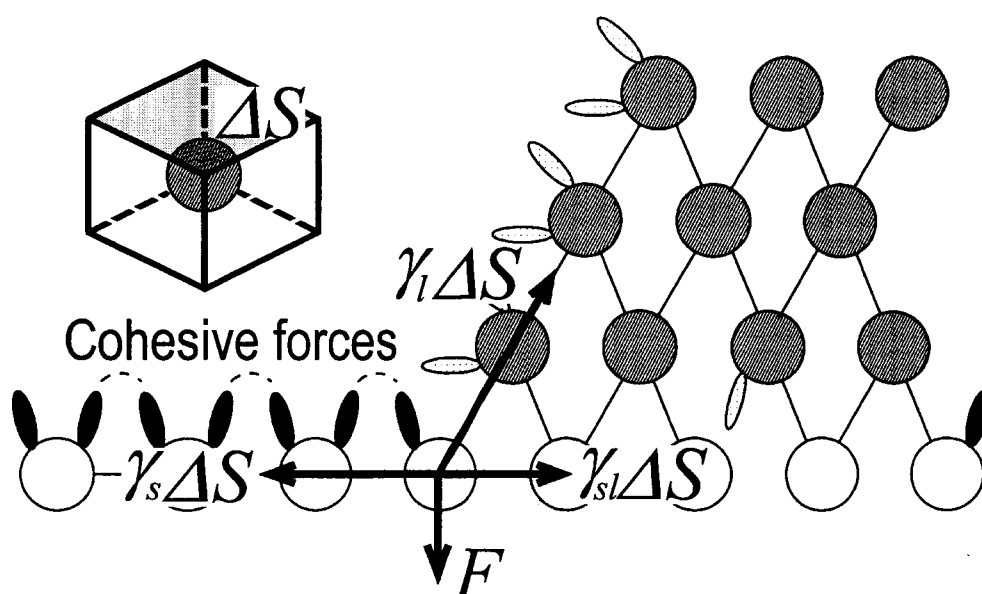


図 2.5 接触角の構成原理

導かれる式としてマクロスコピックに説明されてきた¹³⁾。ここでは、接触角形成部に存在する原子間相互作用力の釣り合いを考えたときにも、この Young の式が導かれるかどうかについて考察する。

清浄で表面に不純物原子の存在しない状態では、表面においてダングリングボンドによる凝集力が働くはずである。基板上に液体金属が接触角 θ で濡れている状態をモデル化したものを図 2.5 に示す。表面および界面を構成する原子間にはダングリングボンドの再構成に伴う引力が働く。ここで、ダングリングボンドのエネルギー密度を γ とし、一原子あたりの占める表面積を ΔS とすれば、濡れの先端の接触角形成部分の原子については力が釣り合っているはずであるから次式が成り立つ。

$$\overrightarrow{\gamma_s \Delta S} + \overrightarrow{\gamma_l \Delta S} + \overrightarrow{\gamma_{sl} \Delta S} + \vec{F} = \vec{0} \quad (2.1)$$

ここに、 ΔS は一原子あたりの表面積である。この式(2.1)における $\vec{F}$ は三重接触点上の原子が表面から引き離されないように固体内部の原子から働く引力である。この $\vec{F}$ は熱力学的なエネルギー平衡からは導かれないことに注意を要する。式(2.1)の水平成分について釣り合いを考えれば、

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad (2.2)$$

となり，これは Young の式である．すなわち，Young の式は原子レベルで解釈した場合にも成立することを示している．Young の式を用いた具体的な濡れの実験的評価法については次章で述べる．

4. 固体表面電子状態の解析法

物質の電子状態は Schrödinger の波動方程式を解くことによって求めることができる．本研究では，Schrödinger 方程式の解法として Hartree-Fock 法を用いた．Hartree-Fock 法では，物質の電子状態を実験による測定値に基づくパラメータを用いずに求めることができる．このような分子軌道計算手法を非経験的分子軌道計算法（Ab initio molecular orbital calculation method）と言う．ここではまず，Hartree-Fock 法において，Schrödinger 波動方程式から Hartree-Fock の式に至るまでの導入を説明する^{14)~17)}．そして，多電子系の固体表面の電子状態を精度良く求めるための近似手法である原子軌道の線形結合による分子軌道法（LCAO-MO 法）について説明を行う^{15)~17)}．また，日本電気株式会社製非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS を用いて分子軌道計算モデルの最安定状態を求めるための手順についても具体的に説明する．さらに，液体金属と固体の接触界面における原子拡散現象を考察するために必要な原子間の共有結合の強さを定性的に評価することができる Mulliken のポピュレーション解析法について説明する．

4.1 Schrödinger 方程式と断熱近似

物質中に N 個の原子核と n 個の電子があり，この時の原子核の座標を

$$\vec{R}_1(x_1, y_1, z_1), \vec{R}_2(x_2, y_2, z_2), \dots, \vec{R}_N(x_N, y_N, z_N)$$

電子の座標を

$$\vec{r}_1(x_1, y_1, z_1), \vec{r}_2(x_2, y_2, z_2), \dots, \vec{r}_n(x_n, y_n, z_n)$$

と記述する．これらの全粒子の運動は Schrödinger 方程式

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.3)$$

で表すことができる． $\hat{H}$ は全ハミルトン演算子と呼ばれ，原子核及び電子の座標で表すと，次の様になる．

$$\hat{H} = \hat{T}_c(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) + \hat{T}_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) + \hat{V}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.4)$$

ここに， $\hat{T}_c$ は原子核の運動エネルギー， $\hat{T}_e$ は電子の運動エネルギー， $\hat{V}$ は荷電粒子間の相互作用の位置エネルギーに対応する演算子である．全系の波動関数 Ψ は，原子核と電子の座標の関数で

$$\Psi(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N; \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.5)$$

と表されるが，式(2.3)は， $3(N+n)$ の座標を変数として含み，この様な多体問題を，厳密に解くことは不可能である．しかし，経験的にこの問題を近似し，簡単化することができる．

電子の質量は原子核の質量の1800分の1以下であるため，同じエネルギーを加えると電子は原子核の40倍以上の速度で運動する．そのため，電子と比べて原子核の動きは無視できるほど遅い．そこで，電子は原子核の位置が変化してもすぐにそのまわりを運動し，あたかも原子核が静止している様に考える．そうすると，原子核の運動と電子の運動とを別々に扱い，原子核の位置を固定し，電子の運動のみを扱うという近似が成り立つ．これを断熱近似あるいは，ボルン-オッペンハイマーの近似という．

この様に考えると，波動関数は電子の座標だけのものとなり，

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) \quad (2.6)$$

と表され，波動方程式は

$$\hat{H}_e \psi = \varepsilon \psi \quad (2.7)$$

となる．ここで $\hat{H}_e$ は $\hat{H}$ から $\hat{T}_c$ を省いて得られる電子ハミルトン演算子で， ε は全電子系のエネルギーである．断熱近似は分子などの多原子系を理論的に取り扱う場合の基礎となる．

4.2 一電子近似

多電子系において、ある一つの電子には原子核による静電引力と他の電子による斥力が作用するが、他の電子から作用する力はそれらの電子の平均的な電荷密度による静電斥力で近似できると考える。そして、各電子は他の電子と原子核の作る平均電場の中を独立に運動し、そのポテンシャルによって決まる軌道を運動すると考える。この様に、一つ一つの電子がそれぞれの軌道を運動すると考える方法は Schrödinger 方程式を解くのに有効な近似である。

この様に考えると、全電子系の波動関数 ψ はハートリー積と呼ばれる積の形で表すことができる。すなわち、 $\phi_i(\vec{r}_i)$ を i 番目の電子の一電子波動関数である軌道関数とすると、

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \cdots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (2.8)$$

である。電子の存在確率は $|\psi|^2 = \psi^* \psi$ で表されるが、これを電子の電荷密度と考える。この $|\psi|^2$ は、式(2.8)から、各電子の確率密度 $|\phi_i|^2 = \phi_i^* \phi_i$ の積に等しい。この様に、多電子系波動関数を独立な一電子軌道関数の積で表す電子模型を一電子近似という。

4.3 Hartree 法

ハートリー法では、全電子系の波動関数を一電子軌道関数の積で、また電子ハミルトン演算子を有効一電子ハミルトン演算子で近似する。すなわち、

$$\hat{H}_e = \sum_i \hat{h}_i(\vec{r}_i) = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_i \right) \quad (2.9)$$

の様に書ける。ここで V_i は電子 i に作用する有効一電子ポテンシャルで、他の電子と原子核による平均場を含み、

$$V_i(\vec{r}) = V_N(\vec{r}) + V_C(\vec{r}) + V_{xi}(\vec{r}) \quad (2.10)$$

と表すことが出来る。ここで、 V_N は原子核による引力ポテンシャルで、

$$V_N(\vec{r}_i) = -\sum_v \frac{Z_v}{r_{iv}} \quad (2.11)$$

となる．ここでわかりやすくするために，注目する i 番目の電子の座標を $\vec{r}_i$ とした． r_{iv} は注目する電子と v 番目の原子核間の距離である． Z_v は v 番目の v 原子核の核電荷である．

V_C は全電子が作る平均電荷密度，すなわち電子雲と反発ポテンシャルであり

$$V_C(\vec{r}_i) = \sum_j \int \frac{\rho_j(\vec{r}_2)}{r_{i2}} d\vec{r}_2 \quad (2.12)$$

となる．ここに， $\vec{r}_2$ は注目する電子以外の電子の座標であり，積分変数となることに注意を要する． r_{i2} は注目する電子とそれ以外の電子の間の距離を表す．

また， ρ_j は軌道 j の電子の電荷密度であり

$$\rho_j(\vec{r}) = f_j |\phi_j(\vec{r})|^2 \quad (2.13)$$

と表される．ここに， f_j は軌道 j の電子数である．

式(2.12)の静電ポテンシャルは，全電子電荷との相互作用で，いま考えている電子 i 自身の電荷も含めた形になっている．すなわち，自分自身との相互作用(自己相互作用)が含まれているので，当然これは差し引かれなければならない．式(2.10)の V_{xi} がその項で

$$V_{xi}(\vec{r}_i) = -\int \frac{\rho_i(\vec{r}_2)}{r_{i2}} d\vec{r}_2 \quad (2.14)$$

とすれば良い．

以後，電荷密度 ρ は交換相関エネルギー，電子間相互作用を決定するのに必要となることを付け加えておく．

したがって，ハートリー法では有効ポテンシャルは原子核による引力ポテンシャルと，他の電子すべての電荷密度の空間分布によって決まる静電反発のポテンシャルの和で表されるということになり，一電子波動方程式は

$$\hat{h}_i(\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\phi_i(\vec{r}) \quad (2.15)$$

と表される．ここに， ε_i は軌道エネルギーである．この方程式を解くと軌道関数 ϕ_i が得られるのであるが， $\hat{h}_i$ の中に求めるべき ϕ_i が含まれるため，これを解析的に解くことは困難である．しかし，解が存在しないというわけではなく，この様な場合には逐次近似を用いて解を求める方法がある．

まず，あらかじめ真の解の近似 ϕ_i^0 が与えられたとする．これを式(2.15)に含まれる ϕ_i の代わりに用いることにより， $\hat{h}_i$ の近似 $\hat{h}_i^0$ が定まり， $\hat{h}_i^0\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ を解いて，次の近似解 ϕ_i^1 を求める．その結果を利用して $\hat{h}_i$ の新しい近似 $\hat{h}_i^1$ を求める．以下，同様の手順を繰り返すことにより， $\hat{h}_i^k\phi_i = \varepsilon_i\phi_i$ を解くために用いた $\hat{h}_i^k$ と，解いた結果得られる ϕ_i^{k+1} が一致すると，論理的に自己矛盾のない(self-consistent)状態に到達する．この手順による解法を SCF (Self-Consistent Field) 法，得られた解を SCF 解という．

4.4 Hartree-Fock 法

ハートリーの方法では，全電子系の波動関数は式(2.8)の一電子軌道関数の積で表される．

パウリの原理によれば，波動方程式は二つの電子の入れ換えに対して反対称でなければならない．ところが，式(2.8)の波動関数はそうならない．軌道 i の電子の密度は $|\phi_i(\vec{r})|^2$ で表されるが，ハートリーの方法では他の電子がどこに存在しようが無関係に決まる．しかし，実際にはその電子がある場所に存在している時には，他の電子はその位置に近づかないはずである．すなわち，ハートリーの波動関数には，電子間の位置の相関関係が全く無視されていることになる．パウリの原理を満足する様に導入されたのがスレーター行列で，次の様な関数である．

$$\psi = (n!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1) & \phi_1(\vec{r}_2) & \phi_1(\vec{r}_3) & \cdots & \phi_1(\vec{r}_n) \\ \phi_2(\vec{r}_1) & \phi_2(\vec{r}_2) & \phi_2(\vec{r}_3) & \cdots & \phi_2(\vec{r}_n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \phi_n(\vec{r}_1) & \phi_n(\vec{r}_2) & \phi_n(\vec{r}_3) & \cdots & \phi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.16)$$

ここに、軌道 ϕ_i はスピン関数も含む様に拡張され、各電子は同じ空間軌道でもスピンの向きが上向きと下向きで異なるスピン軌道を運動すると考える。

スレーター行列は、行列式の性質から、ある二つの行または列が同じであると式の値は 0 になる。これは一つのスピン軌道を二つの電子が占めたり、二つの電子が同じ位置に存在する確率が 0 であることを意味している。また、電子 i と j を入れ換えると、符号が変わり反対称の性質を持つことになる。

以上の様に近似して全電子系のエネルギー ε を求めると

$$\begin{aligned} \varepsilon = \sum_k \left[\int \phi_k^*(\vec{r}_1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} \right\} \phi_k(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(\vec{r}_1) \phi_l^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_k(\vec{r}_1) \phi_l(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \sum_l \iint \phi_k^*(\vec{r}_1) \phi_l^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \right] \end{aligned} \quad (2.17)$$

となる。

変分原理によれば、 ϕ_i が規格直交条件 $\int \phi_i^* \phi_j d\mathbf{v} = \delta_{ij}$ を満たしながら、全電子系のエネルギー ε が極小になる様にスピン軌道 $\phi_i(\vec{r}_i)$ を系統的に変えていくことができる。この手続きを式を使って行くと、 ε を極小化する最良のスピン軌道を定めるハートリー・フォックの方程式が以下のように得られる。

$$\begin{aligned} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \sum_l \int \frac{\phi_l^*(\vec{r}_2) \phi_l(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{xk}(\vec{r}_1) \right\} \\ \phi_k(\vec{r}_1) = \varepsilon_k \phi_k(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (2.18)$$

ただし、

$$V_{xk}(\vec{r}_1) = - \frac{\sum_{l \uparrow \uparrow} \int \phi_k^*(\vec{r}_1) \phi_l^*(\vec{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_l(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_2) d\vec{r}_2}{\phi_k(\vec{r}_1) \phi_k(\vec{r}_1)} \quad (2.19)$$

ここで、 $\sum_{l \uparrow \uparrow}$ は ϕ_k と同じスピンである ϕ だけの和をとるという意味である。したがって、同じ向きのスピンの電子は近づかない様になっている(交換相互作用)。つまり、ハートリー・フォック法による計算結果はハートリー法よりも交

換相互作用の分だけ低い全電子エネルギーが得られる。

しかし、違う向きのスピンを持つ電子同士も静電反発力で互いに近づかないはずである。この効果(相関相互作用)が取り入れられていないのが、ハートリー・フォック法の欠点である。ただし、この問題に対しては様々な対処法が考えられており、このうちの一つに Møller-Plesset 二次摂動論 (MP2) がある。

摂動論とは、ある系(非摂動系という)にハミルトン演算子が少し変わるといような何か小さな変化が起こった時、変化を受けた後の系(摂動系という)のエネルギーや波動関数などを非摂動系のエネルギーや波動関数を使って求める方法である。すなわち、ハートリー・フォック法により求めたハミルトン演算子に対して MP2 補正を行うことによって、相関相互作用に相当する分だけ全エネルギーの値が低下する。また、MP2 補正をすると、違う向きのスピンを持つ電子が多いほど低い全エネルギーが得られ、閉殻の場合に MP2 補正による全エネルギーの低下が最大となる。

4.5 原子軌道の線形結合による分子軌道法

分子中の電子状態は、分子に対する Schrödinger 方程式を解ければ求まる。全電子のエネルギー ε は、ハートリー・フォック法では式(2.17)のようになる。 ε に対して変分原理を適用すると一電子の Schrödinger 方程式(2.18)が得られる。すなわち

$$\hat{h}(\vec{r}_1)\phi_k(\vec{r}_1)=\varepsilon_k\phi_k(\vec{r}_1) \quad (2.20)$$

となる。ここに、 $\hat{h}$ は一電子に関するハミルトン演算子である。

ϕ_k は、分子軌道 k の波動関数で、未知の関数であるが、分子中の電子の軌道をうまく表す様な形の近似関数を使う。

通常よく使われるのは、分子軌道を構成原子の原子軌道の一次結合 (Linear combination of atomic orbitals; LCAO) で近似する方法で、

$$\phi_k(\vec{r}_1)=\sum_i c_{ik}x_i(\vec{r}_1) \quad (2.21)$$

と表す。ここに、 x_i は原子軌道を表す波動関数でこれが基底関数となる。 x_i

にかかる係数 c_{ik} は原子軌道 x_i の振幅の大きさを決めるもので、分子軌道が異なると違う値をとる。この分子軌道を運動する電子は、核構成原子の近くではその原子軌道に近い振る舞いをしながら、分子全体を遍歴する様な性質を持つ。したがって、分子の性質を構成原子の性質と関連させて考えるのに都合が良い。式(2.21)の分子軌道を式(2.20)に代入すると

$$\hat{h}(\vec{r}_1) \sum_j c_{jk} x_j(\vec{r}_1) = \varepsilon_k \sum_j c_{jk} x_j(\vec{r}_1) \quad (2.22)$$

となる。この方程式を解いて、分子軌道 ϕ_k とそのエネルギー ε_k を求めるのであるが、いま原子軌道 x_j がわかっているとするので、係数 c_{jk} が求まれば良い。

式(2.22)の左から $x_i^*(\vec{r}_1)$ をかけて積分すると

$$\sum_j (H_{ij} - \varepsilon_k S_{ij}) c_{jk} = 0 \quad (2.23)$$

と表すことができる。

ここに、 H_{ij} は共鳴積分、 S_{ij} は重なり積分でそれぞれ

$$\begin{aligned} H_{ij} &= \int x_i^*(\vec{r}_1) \hat{h}(\vec{r}_1) x_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ S_{ij} &= \int x_i^*(\vec{r}_1) x_j(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \end{aligned} \quad (2.24)$$

となる。(2.23)式はすべての分子軌道 ϕ_k について成り立つので、連立方程式であり永年方程式となる。この永年方程式は行列の形で

$$\left(\tilde{H} - \varepsilon \tilde{S} \right) \tilde{C} = 0 \quad (2.25)$$

と表すことができる。ここに、 $\tilde{H}, \tilde{S}, \tilde{C}$ は H_{ij}, S_{ij}, C_{jk} を要素とする行列を表す。この行列方程式は $\tilde{H}$ と $\tilde{S}$ とが分かっていると解くことができ、固有値として ε が、その固有ベクトルとして $\tilde{C}$ が求まる。従って、式(2.20)を解くためには、式(2.24)の H_{ij} と S_{ij} を計算すれば良いことになる。この方法は Schrödinger の微分方程式を直接解くのではなく、代数方程式を解くことにより分子軌道を求める。

また、永年方程式が変分原理より得られた結果なので、ある条件の下で全電子エネルギーが極小になる状態が求められたことになる。ある条件とは、一電子ハミルトン演算子に対する近似と分子軌道 ϕ_k に対する LCAO 近似である。したがって、式(2.25)を解くことにより、 x_i の一次結合で表せる範囲内で、もっともエネルギー的に安定である C が決まり、分子軌道が求まることになる。

4.6 分子軌道計算プログラムの概要

本研究では日本電気株式会社製非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS(Ab-initio Molecular Orbital System for Supercomputers)を用いて分子軌道計算を行った。Ab-initio とはラテン語で「最初から」という意味を持ち、Ab-initio Molecular Orbital 法は非経験的分子軌道法と訳されている。非経験的とは、計算上現れる積分値に実験などから決められた値を用いることなく、すべて数式通りに計算することを意味しており、反応中間生成物や仮想分子など現実には安定に存在しない物質等でも、信頼性の高い計算結果を得ることができる。

非経験的分子軌道法の計算には何段階かの近似の精度があり、それは採用した波動関数の種類とそれを組み立てる分子軌道の種類及び基底関数系の精度に依存する。しかし、近似の精度が上がるに従い、計算時間と容量をより多く必要とするので、目的にあった計算法を選択する必要がある。

次に、AMOSS 上での計算の流れを図 2.6 のフローチャートを用いて解説する。

AMOSS では、原子番号・原子座標・開殻軌道数の三つのパラメーターを指定すると分子軌道計算が行われる。開殻軌道数とは AMOSS において制限開殻ハートリーフォック法 (Restricted open-shell Hartree-Fock method ; ROHF)を適用して計算を行うときの、スピン配置が開殻となっている軌道の数である。ROHF 法では、閉殻の軌道において α スピンと β スピンの占める軌道が同じであるという制限を与えて計算の負荷を小さくしている。この与えられた原子番号 Z_N ・原子座標 $\vec{r}_N$ ・開殻軌道数（本論文では OPEN というパラメーターで記述する）により原子核による引力ポテンシャル $V_N(\vec{r}_i)$ が求められる。また、あらかじめ用意されている有効内殻ポテンシャル(Effective Core Potential; ECP) 最小基底関数系の一次結合(LCAO)により計算する系の初期ベクトル $\phi_k(\vec{r})$ が決定される。

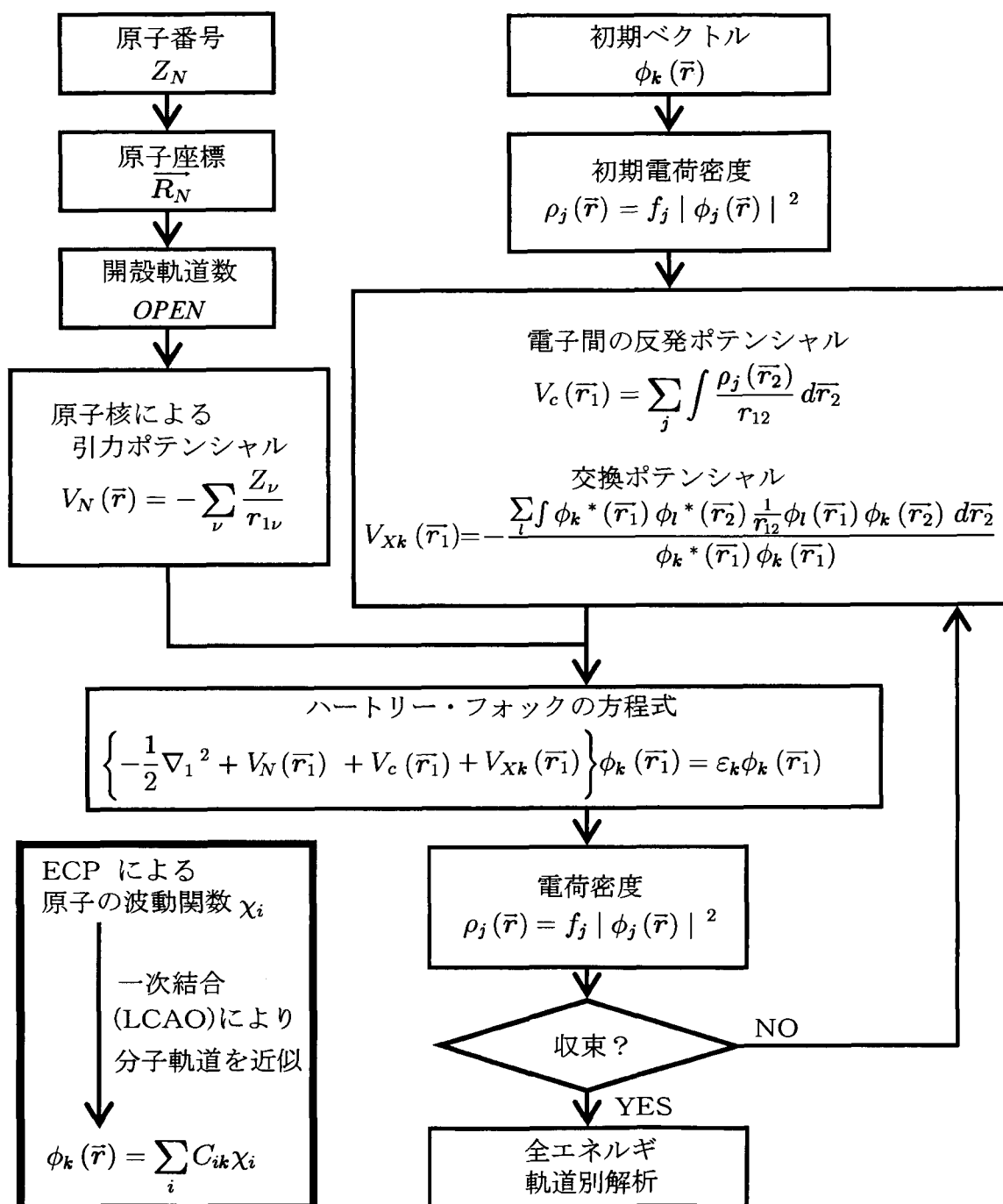


図 2.6 AMOSS における計算のフローチャート

表 2.1 ECP 最小基底関数系 ²²⁾

使用可能原子	内殻	価電子軌道
Li -Ne	He	2s,2p
Na -Mg	He	2s,2p,3s
Al -Ar	Ne	3s,3p
K -Ca	Ne	3s,3p,4s
Sc -Zn	Ar	3d,4s (3d,4s,4p)
Ga -Kr	28e ⁻ core	4s,4p
Rb -Sr	28e ⁻ core	4s,4p,5s
Y -Cd	Kr	4d,5s,5p
In -Xe	46e ⁻ core	5s,5p
Cs -Ba	46e ⁻ core	5s,5p,5d,6s
La,Hf -Hg	68e ⁻ core	5d,6s,6p
Tl -Rn	78e ⁻ core	6s,6p

ECP は Christiansen らにより計算された基底関数系 ^{18)~21)}であり、全エネルギーを内殻電子に由来する部分と価電子に由来する部分に分けて考えている。このうち前者は内殻間には重なりが無いという近似のもとでは、一つの原子の座標のみを演算子に含む一中心項と二つの原子の座標を演算子に含む二中心項に分けられる。このうち一中心項からのエネルギーは核配置に依存しない定数項となる。ECP を用いた分子軌道計算では、この定数項をのぞいた価電子エネルギーを計算する。ここで、表 2.1 を見ると、第 4 周期の遷移元素(Sc-Zn)は 3d,4s の構成となっているが、第 5, 6 周期元素と同様の構成にするため Huzinaga らによって計算された *p* 型分極関数 ²³⁾を加えた最小基底関数を用意し、この場合の計算も行った。初期ベクトルより初期電荷密度 $\rho_k(\vec{r})$ が求められ、初期電荷密度より電子間の反発ポテンシャル $V_c(\vec{r}_i)$ と交換ポテンシャル $V_{xc}(\vec{r}_i)$ が求められる。この三項をハートリー・フォックの方程式に当てはめると、解として系の新たな波動関数 $\phi_k(\vec{r})$ が求められる。得られた波動関数から求めた電荷密度が、初期電荷密度と一致すればこの波動関数は正しいものである。一致しなかった場合は、適切な更新手続きを行い、新たな初期電荷密度として同じ手順で計算を行い、初期電荷密度が一致するまで計算を繰り返す。

以上の手順に従って求める系の波動関数を導き，この結果から分子軌道の軌道エネルギーや全エネルギー E_{all} やポピュレーション解析量等が得られるのであるが，理論で述べた様にハートリー・フォック法では相関相互作用が取り入れられていないため，全エネルギー E_{HF} は実際よりも高くなる．このため全エネルギー E_{all} には Møller-Plesset 二次摂動論(MP2)により電子相関エネルギー E_{MP2} が補正項として導入されている．

$$E_{\text{all}} (\text{全エネルギー}) = E_{\text{HF}} (\text{HF 法による全エネルギー}) + E_{\text{MP2}} (\text{電子相関エネルギー})$$

計算をするに当たっては，どのようなモデルで計算するのが非常に重要である．規模の大きなモデルを使用した方が，小さなモデルを使用するより実際の現象に近いシミュレーションが行える．しかし，関係する原子の数や種類が増えると，計算にかかる時間が非常に膨大なものとなって計算不可能となってしまう．このため，計算が可能な規模で極力実際の現象に近いモデルを選択してやる必要がある．

4.7 ポピュレーション解析

Mulliken の提唱によるポピュレーション解析は，分子中の電子密度を解析して，波動関数の特性，イオン性や共有結合性，結合の強さ等を解析する方法である．

いま n 個の電子が n 個のスピン軌道を占有しているとする．電子密度は，波動関数を二乗して得られるので

$$n = \sum_i f_i \int |\phi_i(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (2.26)$$

となる．ここに， f_i は分子軌道の占有電子数である．分子軌道 ϕ_i は式(2.21)で表されるので以下ようになる．

$$\begin{aligned}
|\phi_l(\vec{r})|^2 &= \left| \sum_i C_{il} x_i(\vec{r}) \right|^2 \\
&= \sum_i \sum_j C_{il}^* C_{jl} x_i^*(\vec{r}) x_j(\vec{r})
\end{aligned}$$

これを式(2.26)に代入すると

$$\begin{aligned}
n &= \sum_i \sum_j S_{ij} \sum_l f_l C_{il}^* C_{jl} \\
&= \sum_i \sum_j S_{ij} D_{ij}
\end{aligned} \tag{2.27}$$

となる。ここに、

$$D_{ij} = \sum_l f_l C_{il}^* C_{jl} \tag{2.28}$$

とした。 D_{ij} で構成される行列は密度行列と呼ばれる。

$$Q_{ij} = S_{ij} D_{ij} \tag{2.29}$$

とすると、 $n = \sum_i \sum_j Q_{ij}$ となり、 また

$$Q_i = \sum_j Q_{ij} \tag{2.30}$$

とすると、 $n = \sum_i Q_i$ と表すことができる。

式(2.30)の Q_i は全電子電荷を各原子にふり分けて、軌道 i に分配された電子数と考えることができ、軌道 i の atomic orbital population と呼ばれる。

また、 Q_i を同じ原子に属する軌道についての和をとると

$$n_A = \sum_i^{\text{only A}} Q_i \tag{2.31}$$

となり, n_A は A 原子に属する有効電子数と考えられ, A 原子の atomic population と呼ばれる.

$Q_{ij}+Q_{ji}$ は, 軌道 i と j との波動関数の重なり領域にある電子の密度と考えられ, 軌道 i と j の overlap population または atomic orbital bond population と呼ばれ, 共有結合への軌道 i と j 間の寄与を表す.

また, 原子 A と B とに属する軌道 i と j についての和をとると

$$n_{AB} = \sum_i^{\text{only A}} \sum_j^{\text{only B}} Q_{ij} + \sum_i^{\text{only B}} \sum_j^{\text{only A}} Q_{ij} \quad (2.32)$$

となり, n_{AB} は A 原子と B 原子の atomic bond population と呼ばれる. n_{AB} の値が正で大きいほど結合部分に電子が集中し強い結合が生じると考えられる.

また, Q_i を同じ原子に属する軌道についての和をとると, その原子に属する有効電子数を示す式(2.27)は

$$n = \sum_l f_l \sum_i \sum_j q_{ij}^l \quad (2.33)$$

$$q_{ij}^l = C_{il} C_{jl} S_{ij}$$

と表わすことが出来る. ここに, q_{ij}^l は分子軌道 l の overlap population であり

$$q_i^l = \sum_j q_{ij}^l \quad (2.34)$$

として分子軌道を構成する原子軌道 i の成分を知ることができる.

Mulliken のポピュレーション解析は, 基底関数としての原子軌道の選び方によって任意性があり, 最良の方法という訳ではない. しかし, 簡便な解析法であり, 特にこれに勝る方法もないため, 電子計算機プログラムに組み込まれることが多い.

5. 結 言

本章では, 固体表面上の濡れを客観的に評価するために, これまで見かけ上のマクロスコピックな形態で整理されていた濡れ概念を, 原子論的に再考察

し、実験による評価に必要な濡れの接触角関係式（Young の式）を導出した。その結果、従来から用いられてきた Young の式が原子に働く力の釣り合いで説明できた。さらに、固体表面上の濡れを理論的に明らかにするために、必要な任意の異種原子間の化学結合に基づく電子状態を、非経験的分子軌道計算手法である Hartree-Fock 法を用いて理論的に解析する方法について説明した。そして、日本電気株式会社製非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS を用いて分子軌道計算モデルの最安定状態を求めるための手順について説明した。また、液体金属と固体の接触界面における原子拡散現象を考察するために必要な原子間の共有結合の強さを定性的に評価することができる Mulliken のポピュレーション解析法について説明した。これらの計算手法により、濡れの界面での原子間結合の特性を解明して濡れ性や原子拡散を予測できるようになった。

参 考 文 献

- 1) 森 勇藏,杉山和久,遠藤勝義,後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究 (第 1 報) —界面エネルギーの原子論的評価—, 精密工学会誌, **52**, 10, (1986) 1795-1801.
- 2) 森 勇藏,遠藤勝義,山内和人,王 暉,井出 徹: 固体表面間の相互作用力に関する研究 (第 2 報) —超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域—, 精密工学会誌, **57**, 2, (1991) 310-317.
- 3) 森 勇藏,遠藤勝義,山内和人,王 暉,井出 徹,後藤英和: ダイヤモンドと金属の表面原子間の結合力に関する研究, 精密工学会誌, **57**, 5, (1991) 881-886.
- 4) 遠藤勝義: 大阪大学博士 (工学) 論文, (1990).
- 5) 佐々木恒孝,玉井康勝,久松敬弘,前田正雄: 表面工学講座 3, 界面現象の基礎, 朝倉書店, (1973).
- 6) 日本化学会: 新実験化学講座 18, 界面とコロイド, 丸善, (1977).
- 7) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価, 精密工学会誌, **64**, 5, (1998) 753.
- 8) 豊田洋通,井出徹,八木秀次: 液体金属の濡れ性評価法, 愛媛大学工学部紀要, **18**, (1999) 65-72.
- 9) R.D.Grez: Surface Sci., **4**, (1966) 255.

- 10) R.G.Aldrich, and D.V.Keller,Jr.,: A Sessile Drop Study of Liquid-Solid Adhesion for the System Indium(l)-Aluminum Using Ultrahigh Vacuum Techniques, J. Phys. Chem., **72**, 4, (1968) 1092.
- 11) T.Young: An Essay on the Cohesion of Fluids, Phil. Trans. Roy. Soc., London, **95**, (1805) 65-87.
- 12) T.Young: Miscellaneous Works, **1**, G.Peacock, Ed., Murray, London (1855) 418.
- 13) 日本金属学会: 金属物性基礎講座 10, 界面物性,丸善, (1976).
- 14) 足立裕彦: 量子材料科学入門－DV-X α 法からのアプローチ－,三共出版, (1991).
- 15) 米澤貞次郎,永田親義,加藤博史,今村詮,諸熊奎治共著: 三訂・量子化学入門 (上), 化学同人, (1983).
- 16) 米澤貞次郎,永田親義,加藤博史,今村詮,諸熊奎治共著: 三訂・量子化学入門 (下), 化学同人, (1983).
- 17) 大野公一: 量子物理化学, 東京大学出版会, (1989).
- 18) Luis Fernandez Pacios and P.A.Christitansen: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.I. Li through Al, J. Chem. Phys., **82**, (1985) 2664.
- 19) M.M. Hurley, Luis Fernandez Pacios, P.A.Christitansen, R.B.Ross and W.C.Ermler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.II. K through Kr, J. Chem. Phys., **84**, (1986) 6840.
- 20) L.A.Lajohn, P.A.Christitansen, R.B.Ross, T.Atashroo and W.C.Ermler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.III. Rb through Xe, J. Chem. Phys., **87**, (1987) 2812.
- 21) L.A.Lajohn, P.A.Christitansen, R.B.Ross, J.M.Powers, T.Atashroo and W.C.Ermler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.IV. Cs through Rn, J. Chem. Phys., **93**, (1990) 6654.
- 22) 分子・材料設計支援システム AMOSS 利用の手引き<分子軌道計算編>,日本電気株式会社(1995)
- 23) S.Huzinaga: Gaussian basis sets for molecular calculations, elsevier (1984).

第 3 章 濡れの実験方法

1. 緒 言

濡れは、接触二物質の界面における原子間の化学的結合状態に非常に敏感なものである。特に、液体金属の濡れ性の測定実験においては、純粋な液体金属材料と真に清浄な基板表面と真に不活性もしくは制御された雰囲気が必要である^{1)~3)}。これまでの研究例で上に述べたすべての条件を満たした例は無く、信頼性の高い濡れ性の測定方法の確立が望まれている。

本章の目的は、固体表面上の濡れ性および原子拡散を原子論的な立場から実験的に正しく評価するための方法を導き出すことである。まず、前章で導かれた Young の式と接触系における表面・界面エネルギーの関係式から濡れ性の定量的評価に必要な Young-Dupré の式を導く。Young-Dupré の式を用いて相互作用エネルギーの値を得るとき、液体金属の表面エネルギーの測定値が必要となる。そこで、過去の実験例を調査し、清浄環境下において信頼して使用できる液体金属の表面エネルギー測定値を推定する。さらに、固体表面上の液体金属の濡れ性を実験的に評価するにあたり、接触角測定値に影響を与える因子について考察する。具体的には、測定の雰囲気の真空度、液体金属液滴にかかる重力、液体金属の蒸気圧、基板および液体金属の酸化の各影響について述べる。最後に、上記の影響を極力抑えた濡れ性の実験装置と実験方法について説明する。ここでは、超高真空に予備排気した後の清浄 Ar 雰囲気中において、高純度の液体金属材料に Ar⁺スパッタクリーニングを施し、界面原子間の化学結合による濡れを実現する方法を提案する。濡れの先端部分の微小領域に着目した接触角の測定方法についても述べる。

2. 相互作用エネルギーによる濡れ性の評価法

濡れは、液体と固体の接触界面に働く原子間あるいは分子間の結合力、いわゆる表面間の相互作用力^{4)~7)}が原因で生ずる現象である。したがって、界面での

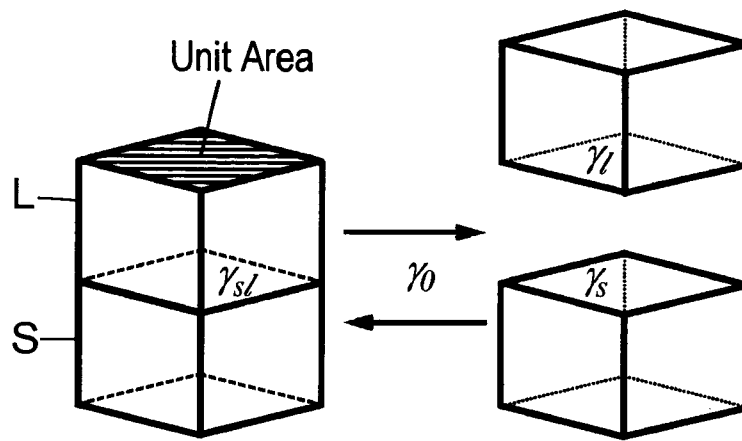


図 3.1 表面間の相互作用エネルギー

液体，固体双方への原子拡散が起こらなければ，固体表面間の相互作用力の評価法^{4)~7)}に準じた考え方をしてよいと考えられる．

図 3.1 のように固体 S 上に濡れている液体 L を分離するのに必要な単位面積あたりの仕事は，接触前後のエネルギーの変化分であることから，

$$\gamma_0 = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad (3.1)$$

と表される．ただし， γ_s ， γ_l はそれぞれ固体および液体の表面エネルギーであり， γ_{sl} は固体と液体間の界面エネルギーである． γ_0 は単位面積当たりの付着の仕事であり，相互作用エネルギーと称す．式(3.1)に式(2.2)を代入すると，次の Young-Dupré の式が得られる．

$$\gamma_0 = \gamma_l(1 + \cos\theta) \quad (3.2)$$

本研究においては，液体金属の濡れ性を付着仕事に相当する相互作用エネルギー γ_0 によって評価する．式(3.2)により，液体金属の表面エネルギー γ_l と接触角 θ を実験によって測定すれば， γ_0 が求まり濡れ性を評価できる．

3. 液体金属の表面エネルギー

Young-Dupré の式を用いて濡れ性を定量的に評価する上で，液体金属の表面エネルギー γ_l 値は非常に重要なパラメーターである．ここに，必要な γ_l の値は，清浄表面における純液体金属の融点における表面エネルギーの値である．本研究

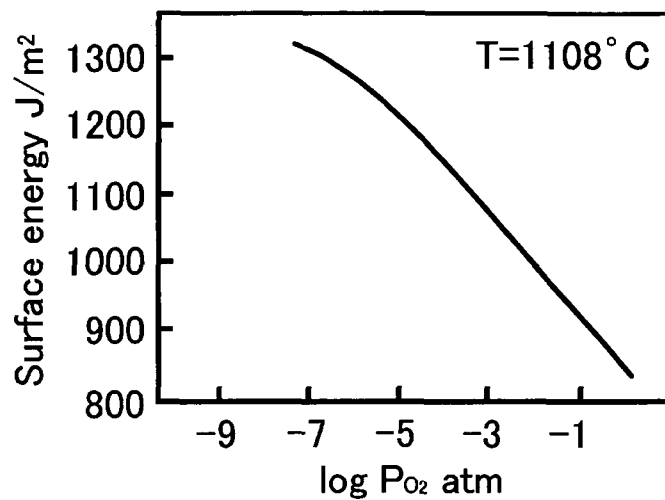


図 3.2 液体銅の表面エネルギーの酸素分圧による変化 ⁸⁾

における液体金属の接触角測定の際には，基板表面および液体金属表面における酸化膜などの不純物の存在を極力排除するために，超高真空の雰囲気とともに試料の清浄さを常に保つための工夫を行っているが，液体金属の表面エネルギーにおいても，これと同様の実験上の対策を行った測定値を採用しなければならない．液体金属の表面エネルギーについては，常温で液体である水銀を除いて，測定に要する温度が非常に高いことから，表面の酸化の影響を受けずに測定することは難しい．1970 年以前においては，水素ガスあるいは不活性ガス中で静止液滴法を用いて測定されていたが，雰囲気あるいは液体金属表面の不純物の影響をかなり受けていたと考えられる．表面が不純物によって汚染されている場合，ダングリングボンドの終端化によって安定し，表面エネルギーが低く測定されることが考えられる．図 3.2 の液体銅の表面エネルギーの酸素分圧による影響 ⁸⁾から，表面エネルギー測定の実験中の不純物としての酸素に関しては， 10^{-7} Pa というごく微量であっても測定値に影響を受け，低く測定されることがわかる．図 3.3 に，飯田 ⁹⁾が調査した液体鉄における表面エネルギー測定値の年代による変化を示す．液体鉄の表面エネルギーは年代が新しくなるにつれて測定値の相違が小さくなるとともに，その数値が大きくなる傾向がある．図中には種々の測定方法による表面エネルギーがプロットされている．以下に，図中に示されている各測定方法の概要を簡単に説明しておく ^{8)10)~12)}．

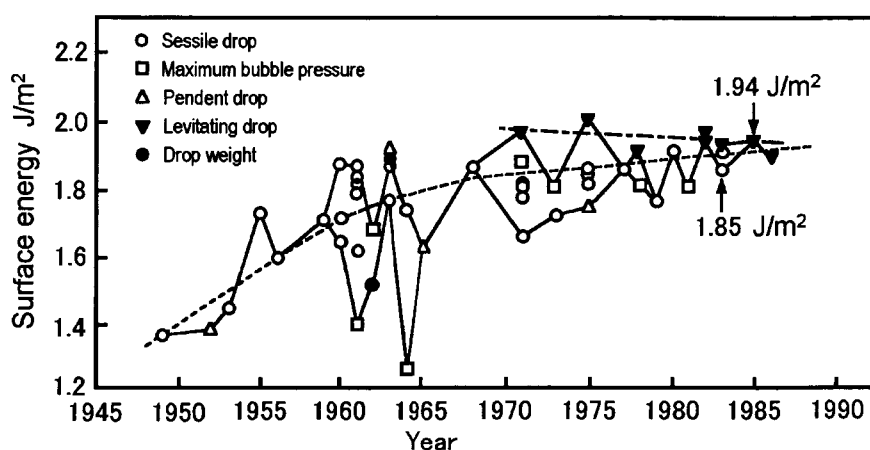


図 3.3 融点近傍における液体鉄の表面エネルギー測定値の年代による変化⁹⁾

(1) 静止液滴法

静止液滴法 (Sessile drop method)⁸⁾は、液化した金属試料を滑らかな水平基板に滴下し、その形状を写真撮影して横断面形状 (図 3.4 参照) を測定することによって表面エネルギー値を算出する方法である。表面エネルギー値の算出に関しては、表面張力 (表面エネルギー) と液滴表面内外の圧力差 ΔP の関係を示す Laplace の式、

$$\Delta P = \gamma_l \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \rho g Z + \frac{2\gamma_l}{b} \quad (3.3)$$

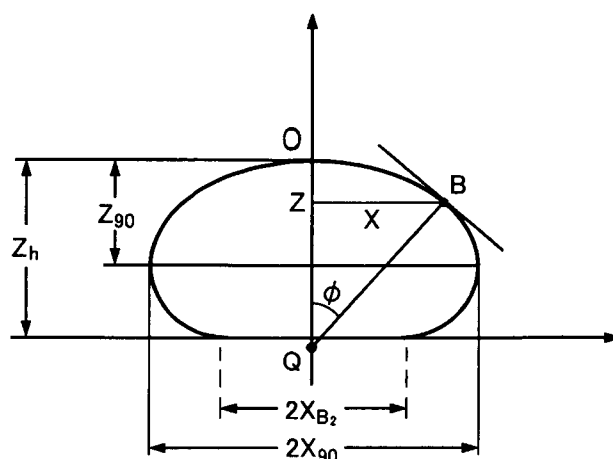


図 3.4 静止液滴法⁸⁾

の数値解から表面エネルギーの値として決定する．ここに， γ , ρ はそれぞれ液体金属の表面エネルギーと密度， R_1, R_2 は液滴頂点から Z の高さの表面における主曲率半径である．また， b は液滴の頂点における曲率半径， g は重力加速度である．形状曲線をフィッティングさせるための近似式には代表的なものとして Bashforce and Adams equation, Dorsey equation, Corrected Worthington equation などが提案されている．静止液滴法は他の方法に比べ，最も広い温度範囲において正確に表面エネルギー値を決定できる．また，付着に関する他の諸量（接触角，拡張係数，付着のエネルギー，密度など）も同時に測定できるため，従来から最も多く使われてきた．正確な純物質の表面エネルギーの測定のための条件として，基板表面と液体金属の表面に存在する不純物の除去や液体金属と基板の反応を防ぐことが必須である．

(2) 最大泡圧法

最大泡圧法 (Maximum bubble pressure method)⁸⁾ について以下に説明する．まず，液化した金属試料中に毛細管を挿入し，純粋な不活性ガスを流す．その際に管先端から泡を形成して出てくる不活性ガスの最大圧力を測定し，静止液滴法と同様に Laplace の式に従い，表面エネルギー値を算出する．毛細管の半径 R は，

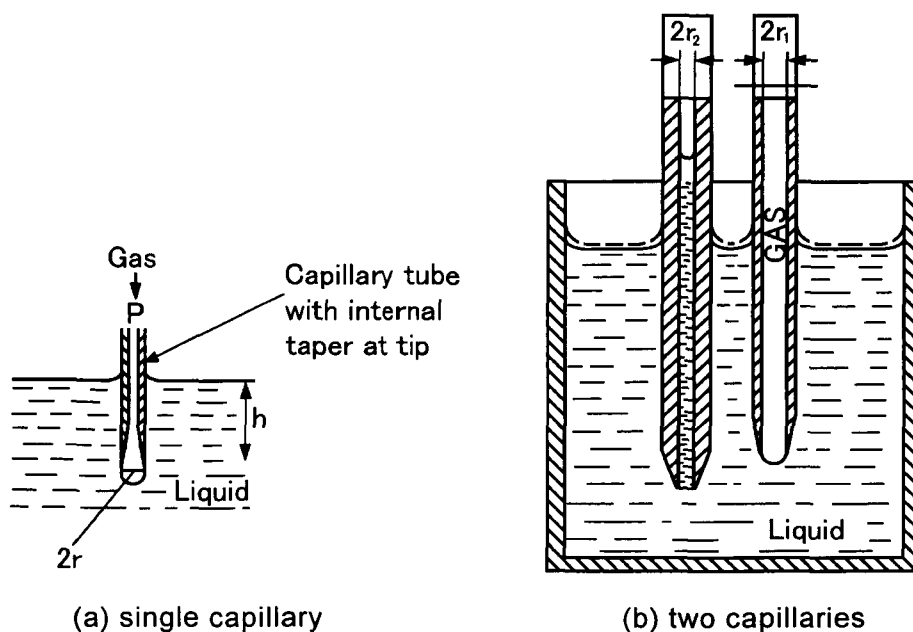


図 3.5 最大泡圧法⁸⁾

$$P_{max} = \frac{2\gamma_l}{R} + \rho gh \quad (3.4)$$

と表される．ここに，毛細管の挿入深さ h を変えて P_{max} を測定すれば，液体金属の密度 ρ も同時に測定できる．本方法の特長としては，不活性ガスの純度さえ高ければ，容易に泡内部に清浄な液体金属表面を形成できることが挙げられる．アルカリ金属などの特に酸化しやすく表面の不純物に敏感な液体金属の表面エネルギーの値も，この方法によって測定されてきた．ただし，測定の際にあらゆる振動が毛細管に伝わらぬような測定装置の工夫が必要である．そのため，丈夫な毛細管としてある程度の直径のものをを用いた場合，液体金属の重力（浮力）による泡形状の真球からのずれを補正する必要がある．補正方法としては，一般には Schrödinger の式を用いる．また，毛細管の厚さが表面エネルギー計算の際の誤差要因となるため，図 3.5 にあるように，管先端を精密にテーパ仕上げしなければならない．

(3) 懸垂液滴法

懸垂液滴法（Pendent drop method）⁸⁾は，垂直に垂らした毛細管から液体金属を垂らしたときの液滴の形状によって表面エネルギーを求める方法である．この方法は，重力の向きが負の静止液滴法と見なすことができるので，静止液滴

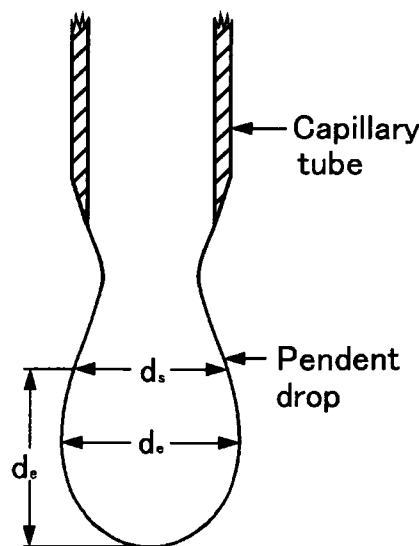


図 3.6 懸垂液滴法 ⁸⁾

法で用いる数値解法を利用して表面エネルギーを求めることができる。静止液滴法と同様の測定装置の工夫が必要である。毛細管を使わず液体金属用の材料でできた棒の先端をレーザーや電子ビームで加熱すれば、同様の測定が可能であり、毛細管と液体金属の反応を防ぐことができる。しかし、その場合には温度の決定が難しい。

(4) 浮揚液滴法

浮揚液滴法 (Levitating drop method)⁸⁾は、最も新しい測定方法である。0.5g程度の金属小片試料を図に示す上下逆回転巻きの誘導コイルの中央部に導入し、渦電流磁界により石英ガラスチューブの中央部に浮遊させて表面エネルギーを測定する方法である。試料と他の接触部分が無いため、試料と雰囲気ガスの純度が高ければ試料の酸化や不純物の混入の影響を遮断することができる。表面エネルギーの測定は、式(3.5)に示す液滴の固有振動数と表面張力の関係式、いわゆる Rayleigh の式を用いて行う。

$$\gamma = \frac{3}{8} \pi m \omega_n^2 \quad (3.5)$$

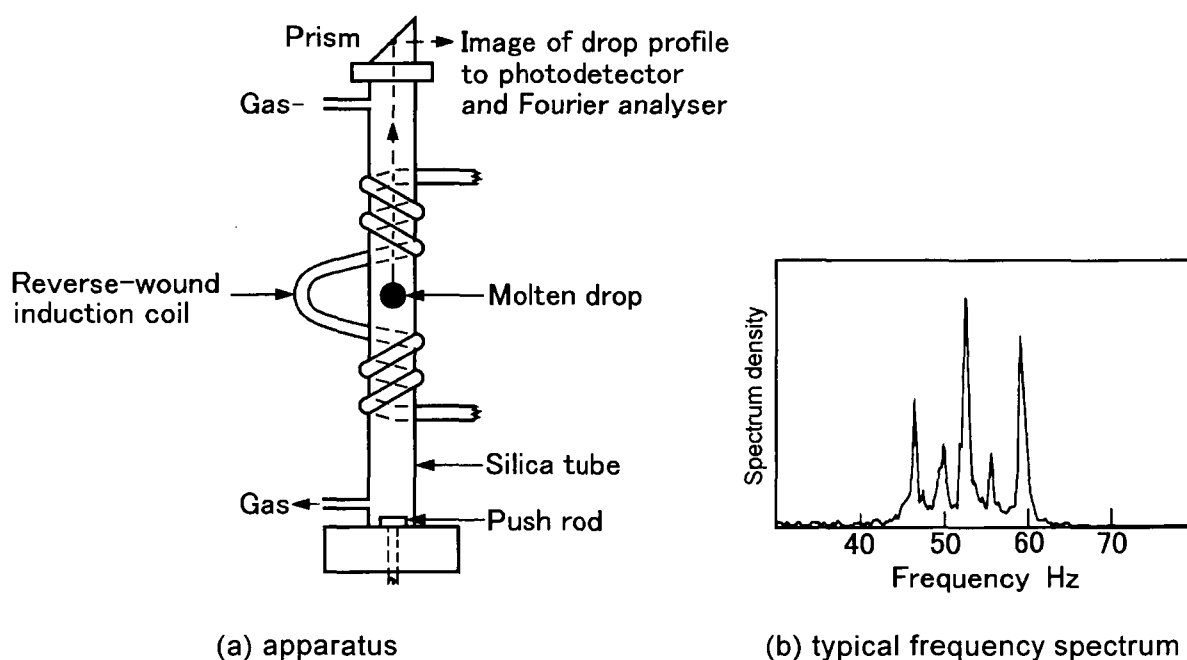


図 3.7 浮揚液滴法⁸⁾

液滴の固有振動を光学装置で検出し、振動スペクトルを分析して測定を行う。半導体材料の測定では、あらかじめ試料を加熱して電気伝導性を持たす必要がある。一般的には不導体の測定はできないが、液滴の浮遊に超音波を用いれば不導体の測定も可能である。温度を間接的に測定しなければならないことが問題点である。

(5) 液滴重量法

液滴重量法 (Drop weight method) ⁸⁾は、垂直に垂らした毛細管から液体金属をゆっくりと滴下する時に、液滴が離れる瞬間に表面張力と液滴に作用する重力がつり合うことを用い、滴下した液滴の個数と総重量から一滴あたりの平均液滴重量 W を求め、以下の式を用いて表面エネルギーを算出する方法である。

$$W = 2\pi r \gamma_l f \quad (3.6)$$

ここに、 r は毛細管の半径、 f は液滴のネック形成によるスケール因子であり、 $r/V^{1/3}$ (V は液滴の体積) の関数であることが経験的にわかっている。この方法は他の方法に比べてかなり誤差を伴う。

表面エネルギーの値の採用においては、測定年代による収束状況を考慮して真の清浄表面における値にできるかぎり近い値を採用しなければならない。本研究では Keene の論文 ⁸⁾を参考にし、表面エネルギー値を決定した。表面エネルギーの値を表 3.1 に示す。 $\gamma_{l \text{ exp}}$ は、融点における液体金属の表面エネルギーの測定値である。Keene は、過去の測定値の調査を行い、測定年代が新しいほど

表 3.1 液体金属の表面エネルギー

Element	$\gamma_{l \text{ exp}}$ J/m ²	Melting point °C	γ_{coh} J/m ²	$\gamma_{l \text{ exp}}/\gamma_{coh}$
Au	1.162	1065	2.13	0.55
Ag	0.955	960	1.63	0.59
Cu	1.374	1085	2.46	0.56
Al	1.100	660	1.92	0.57
Fe	1.909	1530	2.96	0.64

表面エネルギーの測定値が大きく出ることを指摘しており，全実験例の測定値のうち上位 1/3 のデータの平均を純金属の表面エネルギー値として提案している．Au,Ag,Cu,Fe についてはその平均値を採用した．Al については，測定値が 2 群に分かれており，高い方の群を純 Al の表面エネルギー値，低い方の群を酸素が飽和吸着した Al の表面エネルギー値と判断し，高い方の群の値の平均値を採用した．

γ_{coh} は凝集エネルギーから式(3.7)，式(3.8)を使って試算した固体の表面エネルギーである．Au,Ag,Cu,Al については式(3.7)，Fe については式(3.8)を用いている．

$$\gamma_{fcc} = \frac{\sqrt{3}E_0}{R_0^2} \quad (3.7)$$

$$\gamma_{bcc} = \frac{3\sqrt{2}E_0}{4R_0^2} \quad (3.8)$$

ここに， E_0 は固体の凝集エネルギー， R_0 は最近接原子間距離である¹³⁾．この値は，理想結晶の数値であり，現実の液体金属の表面エネルギーは再構成などがあるから小さくなるはずであるが，値の相対的な大小関係は一致すると考えられる．表 3.1 において，各元素の表面エネルギー値の相対的な大小関係は一致している．また， $\gamma_{l\ exp}/\gamma_{coh}$ の値は Fe を除いて，0.55~0.59 とほぼ一致しており，固体の凝集エネルギーに見合った値が採用されているといえる．これは， γ_{coh} の値が Fe のみ bcc 構造の値となっており，fcc 構造よりも bcc 構造の方が，液体に近い密度となるため，近い値の計算値が得られたと推定される．

4. 濡れ性と接触角に影響する因子

4.1 真空度の影響

濡れの現象は，原子レベルで考えれば基板表面の固体原子と液体原子との相互作用の問題である．これらの物質間の純粋な影響を調べるための実験は，清浄な雰囲気の中で行わなければならない．そのため，大気中にある気体分子などの不純な物質は極力取り除いておく必要がある．そこで濡れ性の測定におけ

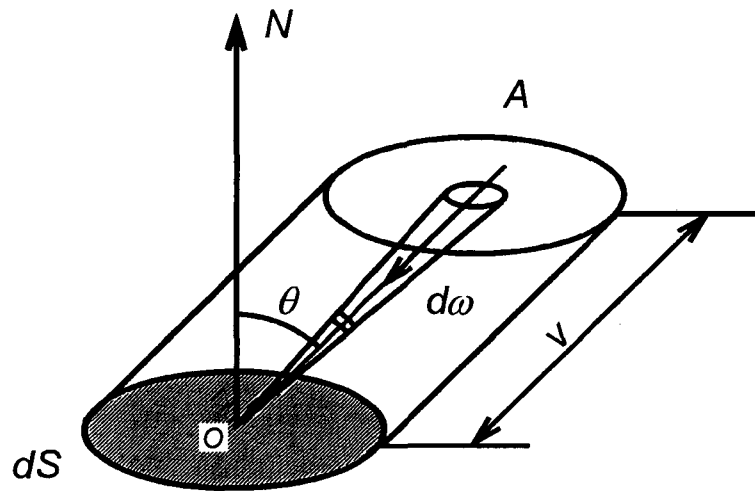


図 3.8 容器壁の一部をたたく気体分子

る真空度¹⁴⁾の影響を考えてみる。

図 3.8 に示すように容器壁の一部 dS を考えるとき、毎秒 dS をたたく気体分子の数 $d\Gamma$ を求める。分子の速度分布を等方的とすれば、 dS をたたく分子はあらゆる方向から、しかもいろいろな速度でやってくる。これらの分子の中で、速度が v と $v+dv$ の間で、 OA を含む微小立体角 $d\omega$ の方向からやってくる分子について毎秒 dS をたたく分子数 $d\gamma$ をまず求め、その後で全ての速度と方向について総和すれば、毎秒 dS をたたく分子数 $d\Gamma$ が得られる。このような速度 v と方向 OA とで規定される分子の密度 dn は、分子密度を n とすれば

$$dn = nf(v)dv \frac{d\omega}{4\pi} \quad (3.9)$$

で与えられる。これらの分子の中で、 dt 秒間に dS をたたく分子は、時間の始めに dS を底面とし、 $\bar{v}dt$ を母線とする筒の内部に含まれていた分子である。 OA と dS の接線との間の角を θ とすれば、筒の体積は $\cos\theta dS v dt$ であるから

$$d\gamma dt = dn \cos\theta dS v dt = nf(v) \frac{d\omega}{4\pi} \cos\theta dS v dt \quad (3.10)$$

である。

$$d\omega = 2\pi \sin\theta d\theta \quad (3.11)$$

を用いて, $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$, $0 \leq v \leq \infty$ について積分すれば

$$\begin{aligned} \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} d\gamma &\equiv d\Gamma \\ &= ndS \int_0^{\infty} vf(v)dv \cdot \frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta d\theta \\ &= \frac{1}{4} dSn\bar{v} \end{aligned} \quad (3.12)$$

が得られる. ここに, 分子の平均速度 $\bar{v}$ は,

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vf(v)dv \quad (3.13)$$

である. これに, 単位面積当たりに入り得る原子の個数を求めて $\frac{d\Gamma}{dS}$ で割ると,

表面が清浄である時間 t_0 が求まる.

チャンバー内の残留ガスを窒素として考える. 単位面積に入り得る原子の個数を原子の直径を d^2 とし, 近似的に $\frac{1}{d^2}$ 個と考える. このとき, 基板が清浄であ

る時間 t_0 は, 窒素分子の付着確率を 1 とすれば, $\frac{d\Gamma}{dS}$ が式(3.14)と与えられるこ

とから, 式(3.15)のように計算される.

$$\begin{aligned} \frac{d\Gamma}{dS} &= \frac{1}{4} n\bar{v} \\ &= \frac{1}{4} \cdot \frac{p}{kT} \cdot \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \\ &= p \sqrt{\frac{1}{2\pi mkT}} \\ &= p \sqrt{\frac{N_A}{2\pi MkT}} \end{aligned} \quad (3.14)$$

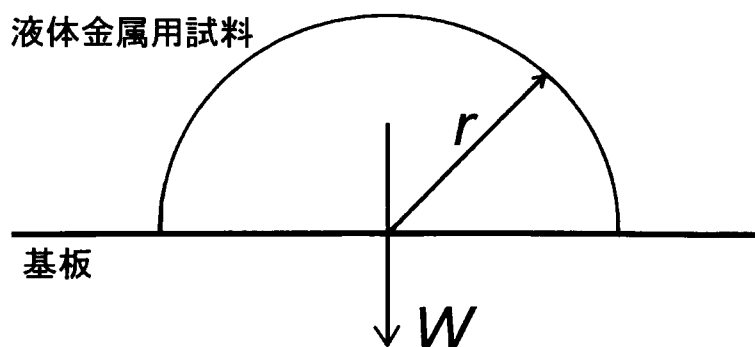


図 3.9 液滴に働く重力

$$t_0 = \frac{1}{d^2 p} \sqrt{\frac{2\pi M k T}{N_A}} \quad (3.15)$$

ここに、 p 、 T はそれぞれチャンバー内の残留窒素ガスの分圧と温度、 m は窒素分子の質量、 M は窒素分子の分子量、 k はボルツマン定数、 R は気体定数、 N_A はアボガドロ数である。本研究における測定時の最高到達真空度は、 $7.7 \times 10^{-7} \text{Pa}$ である。この真空度を式(3.15)に代入すると、1560 s となる。濡れ性の測定において蒸着終了から液体金属用試料溶融までの時間は、ビデオカメラの設置などで少なくとも 10 分以上はかかる。したがって、 Ar^+ スパッタクリーニングで基板表面を清浄に保ちながら濡れ性を測定する必要がある。

4.2 液体金属にかかる重力の影響

本研究においては濡れ性を評価するために接触角を測定する。2 節で述べた Young-Dupré の式(3.2)を適用するためには、表面張力よりも重力が十分小さい必要がある。ここでは、実験の際に液体金属に働く表面張力と重力の大きさを比較し、接触角に対する重力の影響が小さいかどうか確認してみる。

濡れのモデルを図 3.9 のように、平面に半球状の液体が濡れていると考える。液体の半径は、接触角測定写真から最大のもので 0.3mm であった。このとき、重力 W は次式により与えられる。

$$W = \frac{2}{3} \pi r^3 \rho g \quad (3.16)$$

ここに、 ρ 、 g はそれぞれ密度および重力加速度である．表面張力 F は，半球状の液体の周の合力により概算すると次式で与えられる．

$$F = 2\pi r \gamma \quad (3.17)$$

密度を，Au の $19.3 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ とし，単位長さ当たりの表面張力を，表 3.1 の値から，Au の 1.162 N/m とすると，式 (3.16),(3.17) より液滴にかかる重力と表面張力はそれぞれ， $1.1 \times 10^{-5} \text{ N}$ ， $2.2 \times 10^{-3} \text{ N}$ となる．

この結果から重力は表面張力に対して二桁小さいため，その影響は無視できると考えて良い．

4.3 液体金属の蒸気圧の影響

接触角を測定するためには，液体金属用試料を溶融させる必要がある．この時，蒸気圧が高くなることから，液体金属の表面エネルギーに蒸発金属による相互作用力が，影響を与える可能性がある．そこで，この節では蒸発分子が液体金属表面に与える影響を考えてみる．

理想気体の状態方程式より，蒸気圧 p の蒸気の密度を n とすると

$$p = nkT \quad (3.18)$$

これより蒸気分子一個あたりの占める体積は $\frac{1}{n}$ であたえられるので平均分子

間距離 s は第一次近似として $\left(\frac{1}{n}\right)^{\frac{1}{3}}$ と考えて良いので，

$$s = \left(\frac{kT}{p}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.19)$$

となる．銀の融点での温度 $T=1234 \text{ K}$ と蒸気圧 $p=0.1 \text{ Pa}$ を代入すると平均分子間距離 s は $0.55 \mu\text{m}$ となる．これは原子の大きさに比べて非常に大きく，表面に相互作用力を及ぼす可能性が無いことから，蒸発原子の濡れ表面への影響は無視できると考えられる．

5. 実験装置

濡れの現象は，表面第一層同士の相互作用で起こるため，真の濡れ性の測定には，超高真空の雰囲気とともに試料の清浄度を常に保つための工夫が不可欠である．また，接触角を高倍率で測定するため，基板の表面粗さが十分小さいことも必要である．

実験装置の概略を図 3.10 に示す．また，実験装置の全景を図 3.11 に示す．測定室は，容積 400cm^3 の SUS304 製の真空容器で，ターボ分子ポンプにより 10^{-7}Pa まで排気できる．基板は図 3.10 における上部電極に取り付け，液体金属用試料は下部電極に取り付けたタングステンのワイヤーまたはバスケットに設置する．基板本体および液体金属用試料設置用のタングステンワイヤーは直流高電圧のバイアスをかけながら通電加熱できる．バリアブルリークバルブにより高純度アルゴン(Ar)ガス(純度 99.9995 %)を導入してグロー放電によるクリーニング，およびアルゴンイオンスパッタガンによる Ar^+ スパッタクリーニングを行うことができる．液体金属用試料を直接基板に接触溶融させるための直進導

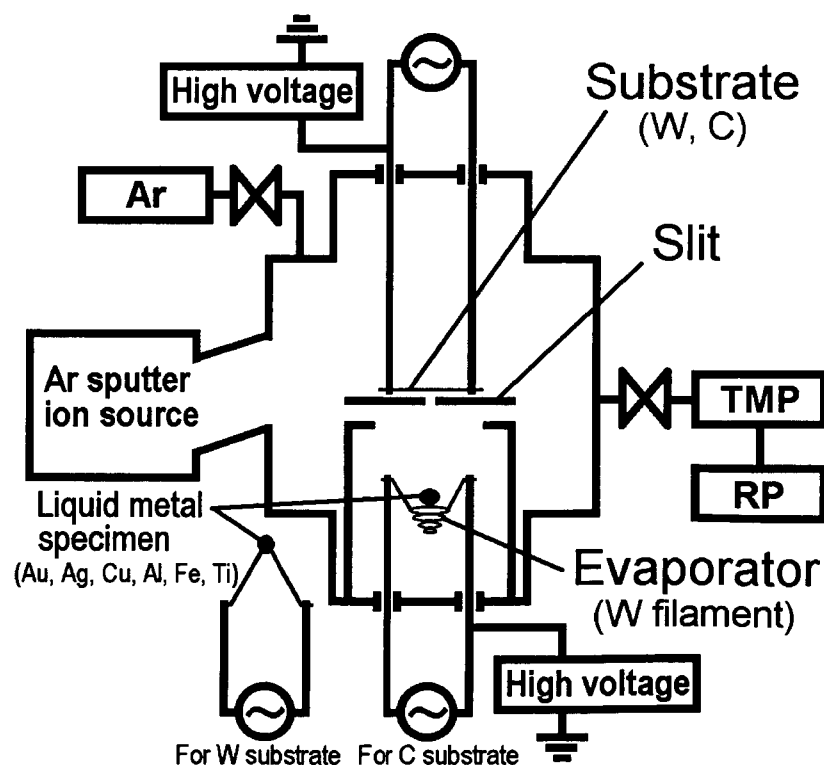


図 3.10 実験装置概略

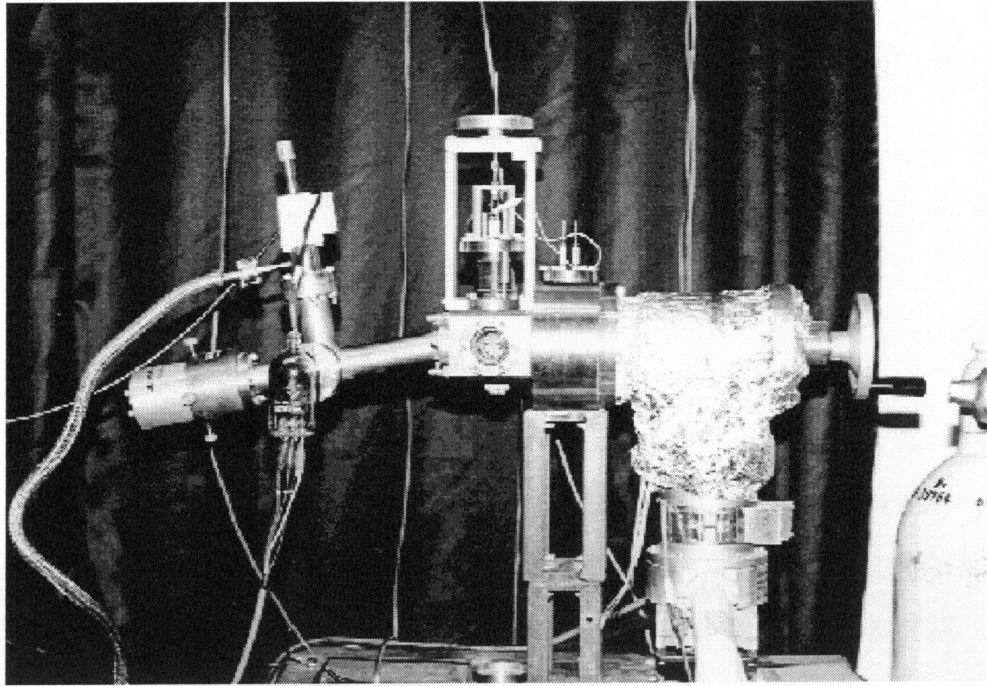


図 3.11 実験装置の全景

入機構と液体金属用資料を蒸着して炭素基板に付着させるための蒸着源とスリットを備えている。蒸着源は、0.5mm のタングステンワイヤーで作ったバスケット型の蒸着装置である。また、スリットは炭素基板の垂直な方向に幅 2mm の蒸着膜ができるように調整してある。

6. 試 料

基板試料としては、

(1) タングステンワイヤー

(純度 99.99 %, 直径 0.3mm, 株式会社ニラコ製)

(2) ガラス状炭素板

(純度 99.9998 %, 長さ 23mm, 幅 4mm, 厚さ 0.1mm, 東洋炭素株式会社製)

(3) ガラス状炭素棒

(純度 99.9998 %, 直径 1mm, 東洋炭素株式会社製)

(4) 高配向性熱分解グラファイト(Highly oriented pyrolytic graphite; HOPG)(001)

基板

(純度 99.9998 %以上, 長さ 12mm, 幅 2mm, 厚さ 0.3mm, Advanced ceramics)

株式会社製)

を用いた。

まず、(1)のタングステン基板の処理方法について述べる。一般に入手した高純度タングステンのワイヤーは焼結後圧延処理を行っているので、結晶粒が細かく残留応力も大きい。表面粗さも大きく、そのままでは濡れの接触角の測定用基板として用いることはできない。そこで、電解研磨によって均一に表面の平滑化を行うためには結晶内の残留応力やひずみを極力除いてやる必要がある。そのため、タングステンワイヤーをまず 10^{-2} Pa の真空中でアニール処理を行う。すなわち、タングステンワイヤーを 2100~2400K で 20 分間加熱して 10 分間冷却する処理を 3 回行う。次に、2%の水酸化ナトリウム溶液中でアニール後のタングステンワイヤーを陽極、ステンレス板を陰極とし、DC13V で 10~13 分間電解研磨を行い、直径が 0.25~0.27mm になるようにする。本処理により走査型電子顕微鏡で確認できる表面粗さは完全に取り除かれる。

次に、(2) ~ (4)の三種類の炭素基板の処理方法について述べる。炭素基板は、後処理による平滑化が困難であるため、タングステンとは別の手段を用いる。ガラス状炭素板については、製造時に原材料板表面を平滑化した後、2300K 熱処理により高純度炭化を行ったものを用い、これを所定の大きさに切断して表面をそのまま使用する。HOPG については、購入した 20mm 角 2mm 厚の走査トンネル顕微鏡の標準試料を専用の劈開装置を製作して所定の大きさと厚みに切断して使用する。どちらも、タングステン基板より平滑度は劣るが、部分的には非常に平滑な表面が得られており、濡れの接触角の測定には問題なく使用できる。

液体金属用試料には、Au, Ag, Cu, Al, Fe, Ti (いずれも純度 99.99 %)を用いる。タングステン基板を用いた場合は、液体金属用試料を通電加熱したタングステン基板に接触させ、熔融付着させて濡らせる。ガラス状炭素基板を用いた場合は、すべての液体金属に対して濡れ性が悪く、接触熔融により付着させることは難しい。したがって、基板に適正な膜厚 (1~2 μ m) になるように薄膜を蒸着し、その蒸着膜を熔融して濡らせる。また、試料表面に初期に介在する酸化膜や不純物は、実験直前に Ar グロー放電によるスパッタクリーニングによって完全に取り除く。

7. 実験方法

濡れ性の測定および界面原子拡散の実験手順を図 3.12 に示す。以下に詳細な手順を説明する。

1. 液体金属用試料は超高真空雰囲気汚染を防ぐため、あらかじめ別チャンバーにて Ar グロー放電によるスパッタクリーニングを行っておく。ただし、Cu は表面の酸化層が厚いため、電解研磨を行ったのちに Ar グロー放電によるスパッタクリーニングを行う。条件は、99.9995%Ar, 10^{-1} Pa, 0.5~2.0kV, 60min である。
2. 基板試料と液体金属用試料をチャンバに取り付け、装置を 100°C に加熱してベーキングを行い、冷却後 10^{-7} Pa の到達真空度まで排気する。ベーキング中に、基板表面の酸化膜および吸着ガスを取り除くため、通電加熱による

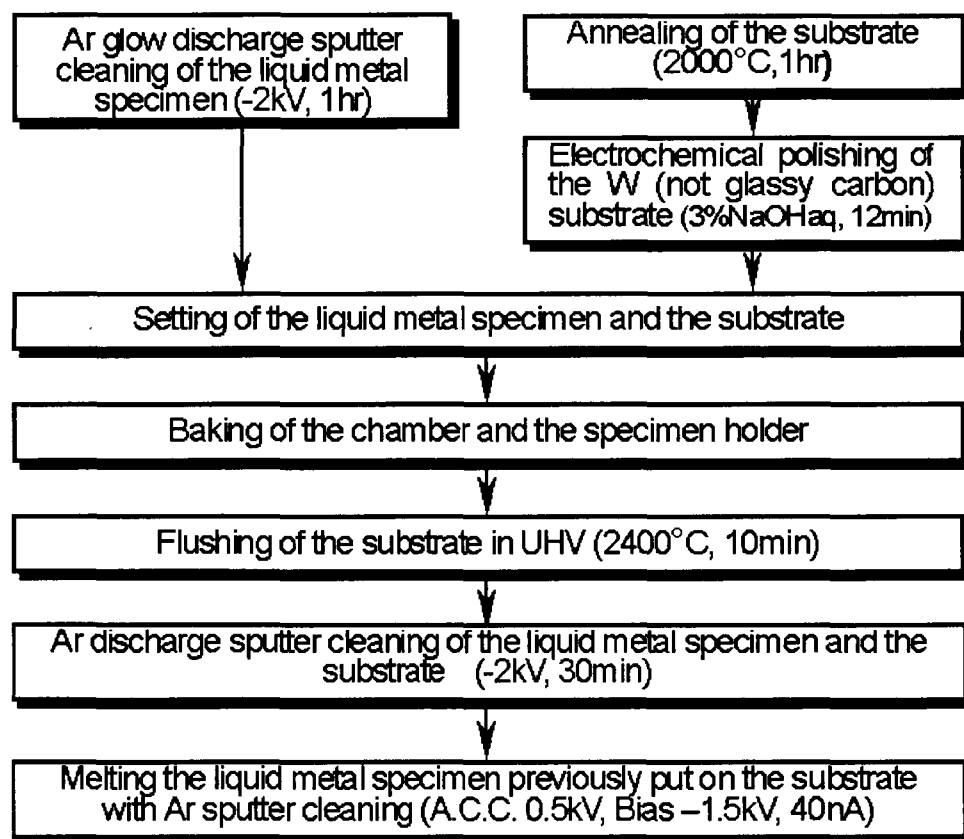


図 3.12 実験手順

基板のフラッシュを行う。条件は、タングステン基板の場合 2500~2700°C, 10min, ガラス状炭素基板の場合 1500°C, HOPG 基板の場合 800°C とする。なお、ガラス状炭素基板と HOPG 基板は、ベーキング中常に通電加熱するので、時間は不定である。(10 hr 以内)

3. 実験直前に、純度 99.9995%Ar のグロー放電によるスパッタクリーニング処理(10^{-1} Pa, 2kV, 30min)を基板と液体金属用試料ともに行う。このクリーニング処理は、試料表面にわずかに残留する酸化物などの不純物を完全に除去するために行うものである。なお、このクリーニング処理の効果は後述のように非常に大きく、濡れ現象の安定性維持のためには不可欠である。
4. 液体金属用試料を直進導入機構を用いて基板に接触（タングステン基板）、または蒸着機構を用いて厚さ 1~2 μm だけ蒸着（ガラス状炭素および HOPG 基板）させる。
5. 速やかに Ar+スパッタクリーニングを開始し、実験中基板に常に Ar+を照射して基板表面を清浄に保っておく。条件は加速電圧 2.0kV, 基板バイアスは接地とする。
6. 基板を通電加熱して液体金属用試料を溶かし、1 分間加熱保持する。基板の温度を下げ、液体金属用試料を徐冷し凝固させる。液体試料の冷却・凝固開始のタイミングは、経験的に試料が液体状態で十分安定して濡れる時間 (1 min) とする。
7. 液体金属用試料の溶融・凝固の過程は、のぞき窓を通して実体顕微鏡で 100 倍に拡大し、ビデオカメラで撮影する。
8. 真空容器に大気をリークして試料を取り出し、速やかに走査型電子顕微鏡 (SEM)で接触角を観察する。

基板を冷却すると、基板の長手方向の温度勾配があるため、液体金属全体が同時に凝固することはない。ビデオ映像の詳細な観察により、液体金属は温度の低い方の濡れの先端の接触角形成部分から順に凝固していくことが確認されている (図 3.13 矢印方向)。したがって、一番最初に凝固した濡れの先端の接触角形成部分の凝固後の残留ひずみはきわめて小さく、液体状態での接触角を保持していると考えられる。接触角の測定は、容器から取り出した試料を SEM

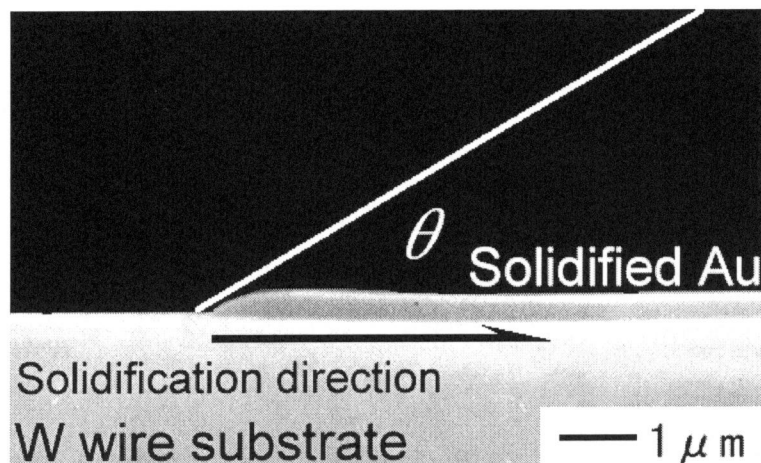


図 3.13 接触角の測定方法

観察によって行った．この場合，図 3.13 のように倍率 10^4 倍以上に拡大し，凝固時の形状変化の影響の少ない最初に凝固した濡れの先端の接触角形成部分を測定する．接触角の測定値は，ヒストグラムと平均値により評価する．

基板と液体金属の組み合わせによっては，濡れの界面で原子拡散を起こし，接触角を形成する前に合金を形成する場合がある．このような場合は，明確な接触界面が得られないので，観察により原子拡散を起こしたと判定し，接触角を測定せず，原子拡散実験を別途行う．原子拡散実験の手順は，濡れ性の測定とほぼ同じであるが，ベーキングと Ar イオンスパッタクリーニングを省略している．基板表面の清浄さを保つために，基板を通電加熱して蒸着膜を熔融させる前に Ar グロークリーニング (10^{-1} Pa, 2.0kV, 5min) を行い，液体金属の蒸発を防ぐために，1 気圧 Ar 中で蒸着膜を熔融させ，90 分間保持する．なお，液体 Fe に関しては，ガラス状炭素と HOPG の二つの基板において差異が生じたため，後述のように凝固後の液体金属周辺部に対して，走査型オージェ電子分光分析装置により元素分析を行い，原子拡散性の差異を明確に判定する．

8. 結 言

本章では，固体表面上の濡れ性および原子拡散を原子論的な立場から実験的に正しく評価するための方法を説明した．まず，前章で導かれた Young の式と接触系における表面・界面エネルギーの関係式から濡れ性の定量的評価に必要な Young-Dupré の式を導き，原子論的に Young-Dupré の式を用いて濡れ性を評

価できることを示した。次に，相互作用エネルギー評価値を Young-Dupré の式を用いて得るときに必要な液体金属の表面エネルギー測定値について，過去の実験例を調査して系統的に整理し，清浄環境下において，信頼して使用できる値を推定した。さらに，固体表面上の液体金属の濡れ性を実験的に評価するにあたり，接触角測定値に影響を与える因子について考察した。具体的には，測定の雰囲気の真空度，液体金属液滴にかかる重力，液体金属の蒸気圧，基板および液体金属の酸化の各影響について述べた。最後に，上記の影響を極力抑えた濡れ性の実験装置と実験方法について説明した。ここでは，超高真空中に予備排気した後，清浄 Ar 雰囲気中において，高純度の液体金属材料に Ar^+ スパッタクリーニングを施し，界面原子間の化学結合による濡れを実現する方法を提案し，濡れの先端部分の微小領域に着目した接触角の測定方法について述べた。以上の検討により，信頼性の高い濡れ性の測定方法が確立された。

参 考 文 献

- 1) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価, 精密工学会誌, **64**, 5, (1998) 753.
- 2) 豊田洋通,井出徹,八木秀次: 液体金属の濡れ性評価法, 愛媛大学工学部紀要, **18**, (1999) 65-72.
- 3) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,遠藤勝義,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価(第2報)ー液体金属の濡れ性と原子拡散の検討ー, 精密工学会誌, 投稿中.
- 4) 森 勇藏,杉山和久,遠藤勝義,後藤英和: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第1報)ー界面エネルギーの原子論的評価ー, 精密工学会誌, **52**, 10, (1986) 1795-1801.
- 5) 森 勇藏,遠藤勝義,山内和人,王 暉,井出 徹: 固体表面間の相互作用力に関する研究(第2報)ー超高真空中における同種金属間の相互作用力と接触領域ー, 精密工学会誌, **57**, 2, (1991) 310-317.
- 6) 森 勇藏,遠藤勝義,山内和人,王 暉,井出 徹,後藤英和: ダイヤモンドと金属の表面原子間の結合力に関する研究, 精密工学会誌, **57**, 5, (1991) 881-886.
- 7) 遠藤勝義: 大阪大学博士(工学)論文, (1990).

- 8) B.J.Keene: Review of data for the surface tension of pure metals, Int. Mater. Rev., **38**, 4, (1993) 157-192.
- 9) 飯田孝道: 液体金属の物性(IV) 液体金属の表面張力と電子輸送的性質, 溶接学会誌, **63**, 3, (1994) 6-11.
- 10) Arthur W.Adamson: Physical Chemistry of Surfaces, 4th Ed., Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, (1982) 342.
- 11) T.Iida and R.I.L.Guthrie: The physical properties of liquid metals, Clarendon press, Oxford, (1993).
- 12) 小野 周: 表面張力, 共立出版, (1980).
- 13) C.Kittel 著, 宇野良清, 津屋 昇, 森田 章, 山下次郎共訳: 固体物理学入門 (上), 丸善, (1978).
- 14) 富永五郎編著: 真空の物理と応用, 裳華房, (1977).

第 4 章 濡れの実験結果

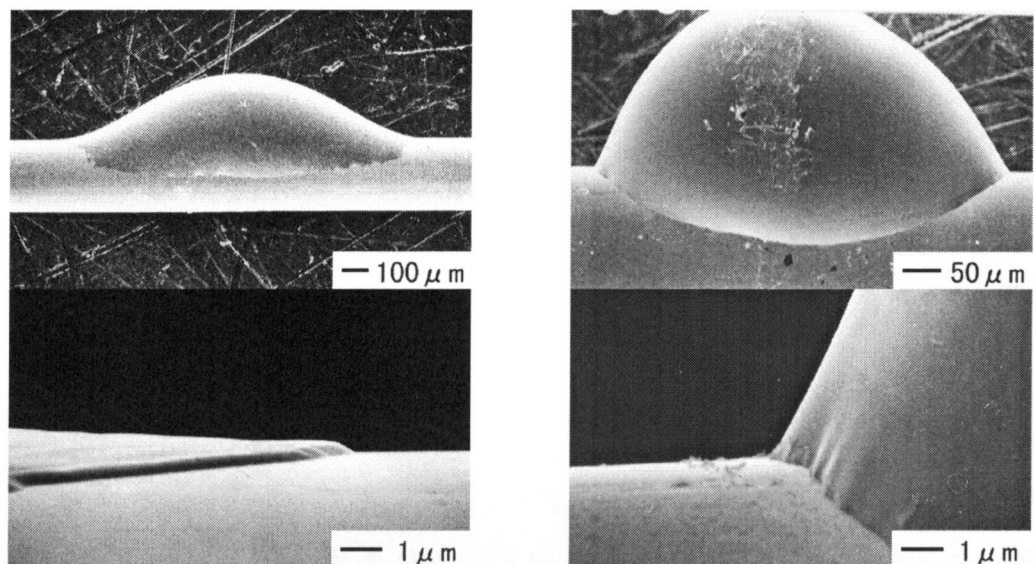
1. 緒 言

前章では、接触二物質の界面における原子間の化学的結合状態に非常に敏感な濡れ性を実験的に評価する上での考慮すべき点について示し、信頼性の高い濡れ性の測定のための実験方法を提案した^{1)~3)}。

本章の目的は、その実験方法を用いて、固体表面上の濡れ性および原子拡散の実験結果を得ることである。具体的には、タングステン基板および二種類の炭素基板上（ガラス状炭素基板、高配向性熱分解グラファイト（Highly oriented pyrolytic graphite; HOPG）基板）における六種類の液体金属（Au, Ag, Cu, Al, Fe, Ti）の濡れ性および原子拡散を実験的に評価する。まず、接触角の再現性・信頼性に対する Ar^+ スパッタクリーニングによる表面清浄化の効果について示す。次に、超高真空中で Ar^+ スパッタクリーニングを行いながら実験を行い、再現性の良い接触角の測定値を得る。原子拡散については、同じ系において一定温度、一定時間による基板と液体金属の原子拡散を走査型電子顕微鏡により観察して評価を行う。炭素基板と液体 Fe については、ガラス状炭素基板と HOPG 基板で原子拡散に違いが認められたため、より詳細な元素分析を走査型オージェ電子分光分析装置により行う。Fe と炭素基板の原子拡散性が、炭素基板の結晶性、結晶面によって大きく異なることを示し、従来の常識と異なる新たな知見が得られたことを示す。

2. Ar^+ スパッタクリーニングの効果

本節では Ar グロー放電によるスパッタクリーニングおよび実験中の Ar^+ スパッタクリーニングが基板前処理として濡れ性に及ぼす効果を調べる¹⁾²⁾。図 4.1 (a) と (b) にタングステン基板上の Ag の濡れの走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope; SEM）写真を示す。図 4.1 (a) と (b) はそれぞれ、 Ar^+ スパッタクリーニング処理を行った場合と行わなかった場合の写真である。それぞれ

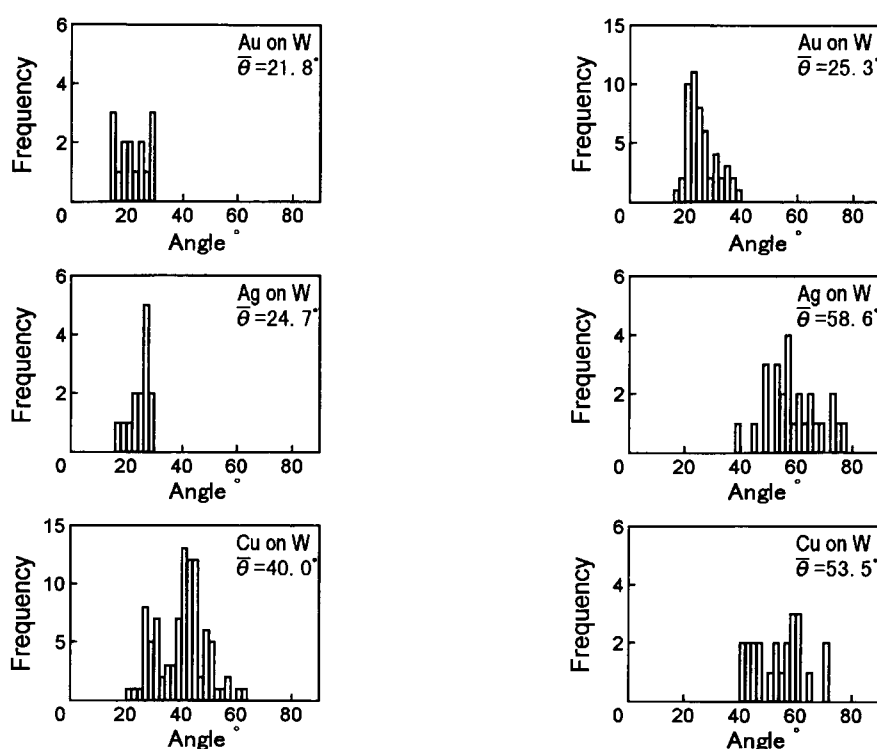


(a) Ar+スパッタクリーニング処理あり (b) Ar+スパッタクリーニング処理なし

図 4.1 タングステン基板上的 Ag の濡れ

の上図には濡れ全体の形態を、下図には濡れの先端の接触角形成部の拡大写真を示す。Ar⁺スパッタクリーニング処理を行った場合では、Ag の濡れの先端の接触角形成部が周辺に薄く拡張し、著しく表面拡散していることがわかる。このとき低倍率写真から接触角を測定すると、ほぼ 0°と読みとられる。しかし、下図の濡れの先端の接触角形成部の拡大写真において、厚さ約 0.3μm の膜状に広がった液体金属の先端部に、表面・界面エネルギー平衡による三重接合点と約 45°の接触角が形成されていることは明らかである。これらのことは、従来の静止液滴法等のマクロスコピックな液滴形状から接触角を測定する方法には問題があり、真の濡れ性評価には濡れの先端の接触角形成部分の形状の高倍率観察が不可欠であることを示している。一方、Ar⁺スパッタクリーニング処理を行わなかった場合（図 4.1(b)）には、濡れの先端の接触角形成部分の表面拡散による広がりがなく、比較的大きな接触角が形成されている。また、基板や液体金属の表面には、スラグとなった不純物の付着が認められる。

濡れの先端の接触角形成部の高倍率観測から求めた、タングステン基板上的各種液体金属の接触角分布を、Ar⁺スパッタクリーニング処理を行った場合（図 4.2(a)）と行わなかった場合（図 4.2(b)）とで比較して示す。また、同図中の $\bar{\theta}$ はそれぞれの接触角分布における平均値である。Ar⁺スパッタクリーニング処理



(a) Ar⁺スパッタクリーニング処理あり (b) Ar⁺スパッタクリーニング処理なし

図 4.2 タングステン基板上的の液体 Au, Ag, Cu の接触角分布

の効果は、これらの接触角測定結果にも明確に反映されており、とくに液体金属が Ag および Cu の場合に接触角の顕著な低減となって現れている。

加熱中の液体金属の挙動をビデオ撮影すると、Ar⁺スパッタクリーニング処理を行わなかった場合には、不純物と見られる浮遊物が液滴上を激しく運動し、また、蒸発時の体積減少に伴う濡れの先端の接触角形成部分の後退現象が間欠的かつ不規則に生じるのが観察されている。この不純物は、熔融液滴上を浮遊して表面自由エネルギーの低い濡れの先端の接触角形成部分に堆積する。これが濡れの先端の接触角形成部分を固着して液体金属の広がりを阻止し、真のエネルギー平衡に基づく接触角形成を阻害したものと考えられる。この酸化物スラグは、液体金属が Ag および Cu の場合に明確に観察され、Ar⁺スパッタクリーニング処理を行った場合にはいずれの液体金属でも認められていない。したがって、清浄化処理の有無による接触角測定値の平均値やばらつきの差の主たる要因が液体金属の表面酸化であることは明らかである。清浄化処理を経て得た接触角平均値の信頼性はかなり高いものと考えられる。

3. 濡れおよび原子拡散の実験結果

本節では、第2節で述べた Ar^+ スパッタクリーニングを施した濡れおよび原子拡散の実験結果を述べる。濡れ現象は液体金属の周期表における族が同じであればほぼ同じであったことから、結果は 1B 族の Au, Ag, Cu, 3A 族の Al, 4A 族の Ti, 8 族の Fe の四グループに分けて述べる。

なお、「原子拡散」という現象は二物質界面で生じる現象であり、本論文の実験方法では実験的にどちらの物質の原子がどちらの物質に拡散しているかを特定できない。したがって本論文では特に方向を指定せず、多少曖昧な表現ではあるが「A 物質と B 物質が原子拡散する」という言葉を用いる。この表現には AB 両物質接触界面において、A 物質原子が B 物質中に拡散する現象と B 物質原子が A 物質中に拡散する現象を含んでいる。

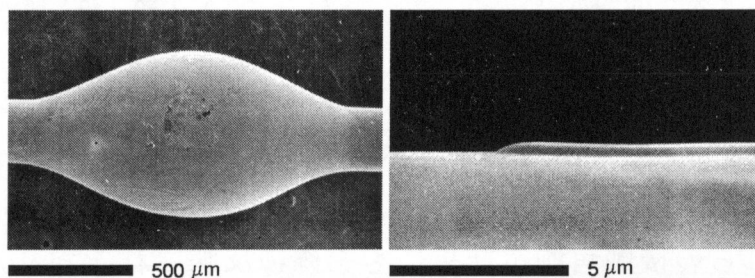


図 4.3 タングステン基板上的の Au の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

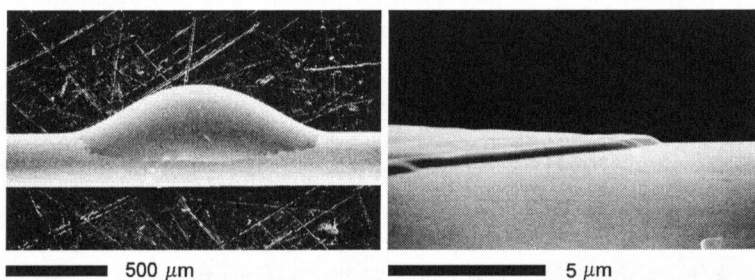


図 4.4 タングステン基板上的の Ag の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

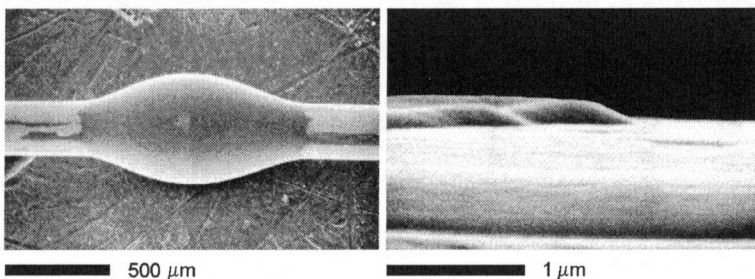


図 4.5 タングステン基板上的の Cu の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

3.1 液体 Au, Ag, Cu の結果

タングステン基板上的の液体 Au, Ag, Cu の濡れの SEM 観察写真を, それぞれ, 図 4.3, 図 4.4, 図 4.5 に示す. 各図の左側は低倍率観察による濡れの全体観察の結果を示し, 各図の右側は高倍率観察による接触角形成部分の観察の結果を示す. 図のキャプション中の”融点”の記述は液体金属それぞれの融点 (Au: 1064°C, Ag: 962°C, Cu: 1085°C, Al: 660°C, Fe: 1535°C, Ti: 1675°C) 付近の温度を意味する. タングステン基板に対する液体金属の原子拡散の観察については, 融点付近の温度の液体を 1 分間保持した短時間接触の結果とし, 濡れの観察の結果と兼ねている. 長時間の保持による原子拡散の観察は行っていない. 図 4.3~図 4.5 よりタングステン基板上的の液体 Au, Ag, Cu はすべてタングステンと原子拡散せず濡れていることがわかる.

ガラス状炭素基板上的の液体 Au, Ag, Cu の濡れの SEM 観察写真を, それぞれ,

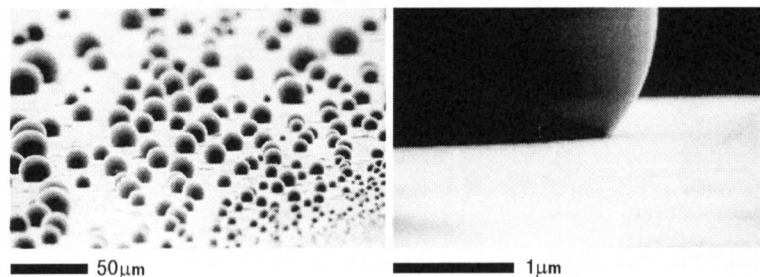


図 4.6 ガラス状炭素基板上的の Au の濡れの SEM 観察 (融点, 1 min 保持)

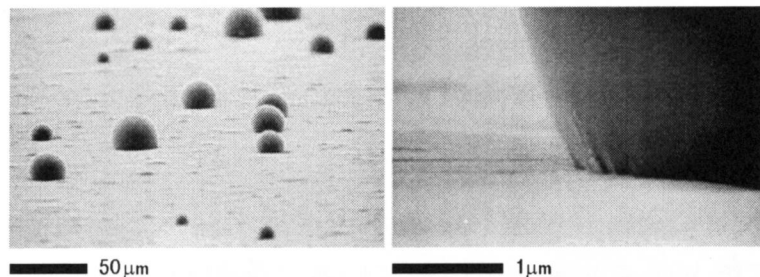


図 4.7 ガラス状炭素基板上的の Ag の濡れの SEM 観察 (融点, 1 min 保持)

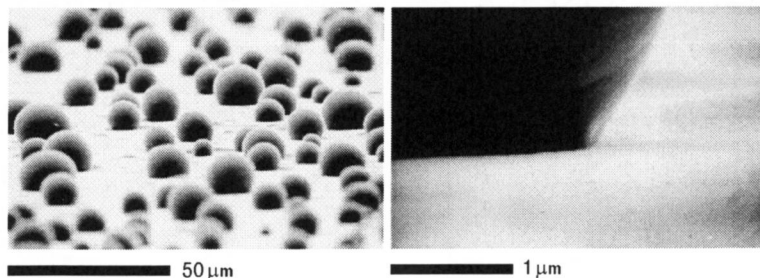


図 4.8 ガラス状炭素基板上的の Cu の濡れの SEM 観察 (融点, 1 min 保持)

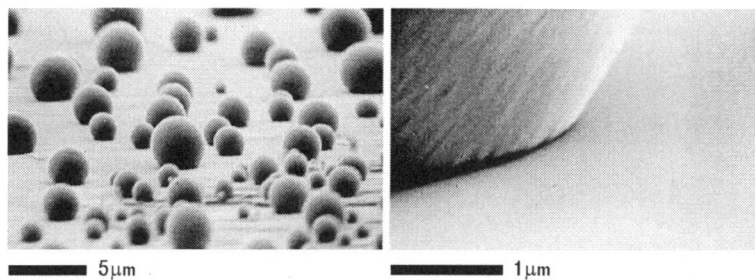


図 4.9 HOPG 基板上的の Au の濡れの SEM 観察（融点， 1 min 保持）

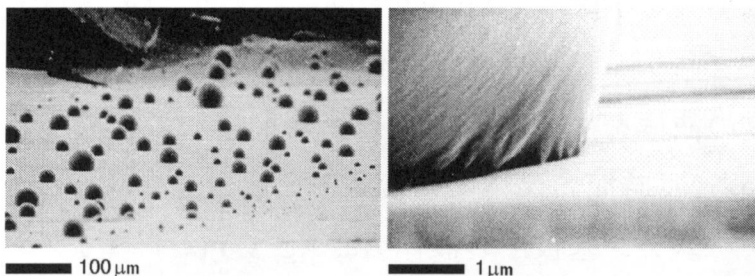


図 4.10 HOPG 基板上的の Ag の濡れの SEM 観察（融点， 1 min 保持）

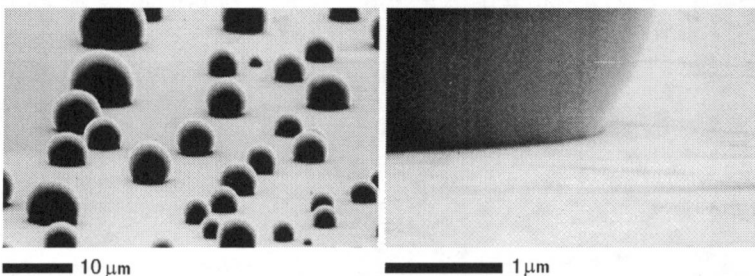


図 4.11 HOPG 基板上的の Cu の濡れの SEM 観察（融点， 1 min 保持）

図 4.6，図 4.7，図 4.8 に示す．また，HOPG 基板上的の液体 Au, Ag, Cu の濡れの SEM 観察写真を，それぞれ，図 4.9，図 4.10，図 4.11 に示す．図 4.6～図 4.11 の基板に対する融点付近の温度の液体金属の保持時間は 1 分間とした．各図にはそれぞれ SEM の倍率を変えて複数の写真を掲載している．図 4.8～図 4.13 のすべての場合について，液体金属は基板の上に様々な大きさの半球体となって付着しており，基板と原子拡散せず濡れていることがわかる．

ガラス状炭素基板，HOPG 基板のそれぞれについて液体 Au, Cu との原子拡散の程度を調べるために，融点温度より高温の 1200°C の液体金属を 1 気圧の高純度 Ar（純度 99.9995%）中で 90 分間基板の上に保持する実験を行った．液体 Ag については融点における蒸気圧が非常に高く蒸発が激しく，90 分間の保持は不可能であった．液体 Au および Cu の 90 分間保持後のガラス状炭素基板表面の SEM 観察写真を図 4.12，図 4.13 に，HOPG 基板表面の SEM 観察写真を

図 4.14, 図 4.15 にそれぞれ示す. 組み合わせにより程度の差はあるが, 原子拡散を起こしていることがわかる. Au, Cu-ガラス状炭素基板 > Cu-HOPG 基板 > Au-HOPG 基板 の組み合わせの順に原子拡散の程度が強いといえる.

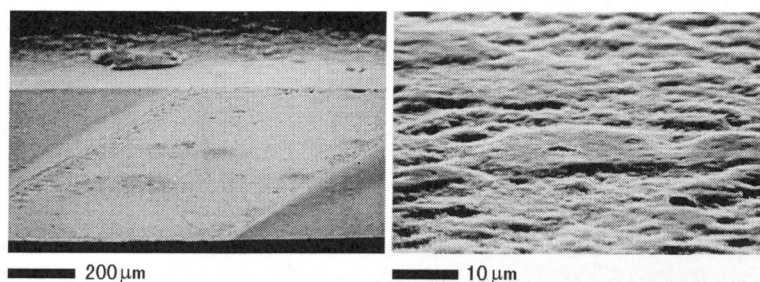


図 4.12 ガラス状炭素基板上的の Au の濡れの SEM 観察 (1200°C, 90min 保持)

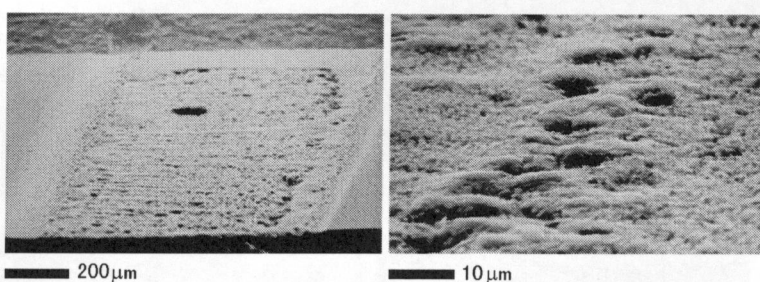


図 4.13 ガラス状炭素基板上的の Cu の濡れの SEM 観察 (1200°C, 90min 保持)

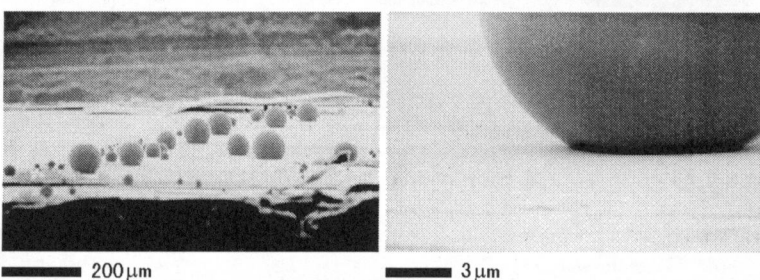


図 4.14 HOPG 基板上的の Au の濡れの SEM 観察 (1200°C, 90min 保持)

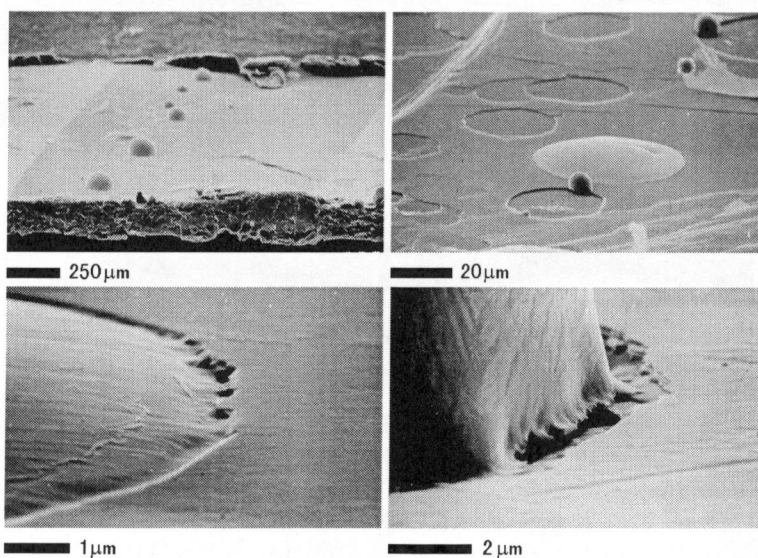


図 4.15 HOPG 基板上的の Cu の濡れの SEM 観察 (1200°C, 90min 保持)

3.2 液体 Al の結果

タングステン基板上的の液体 Al の濡れの SEM 観察写真を，図 4.16 に示す．融点付近の温度の液体 Al の保持時間は 1 分間とした．図 4.16 より液体 Al とタングステン基板は，激しく原子拡散を起こしていることがわかる．この原子拡散においては，液体 Al によって，タングステン基板の構造が壊されて，タングステン原子が Al にとけ込んでいる様子が観察される．

ガラス状炭素基板上的の液体 Al の濡れの SEM 観察写真を，図 4.17 に，HOPG 基板上的の液体 Al の濡れの SEM 観察写真を，図 4.18 に示す．この場合も基板上的の融点温度の液体金属の保持時間は 1 分としている．液体 Al は良く濡れているように見えるが，濡れの先端の接触角形成部分を詳細に観察してみると，原子拡散の兆候が現れている．

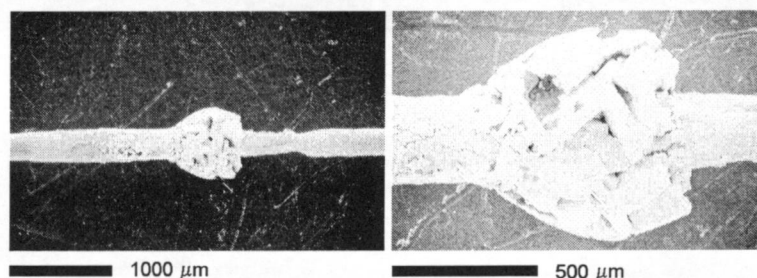


図 4.16 タングステン基板上的の Al の濡れの SEM 観察（融点， 1 min 保持）

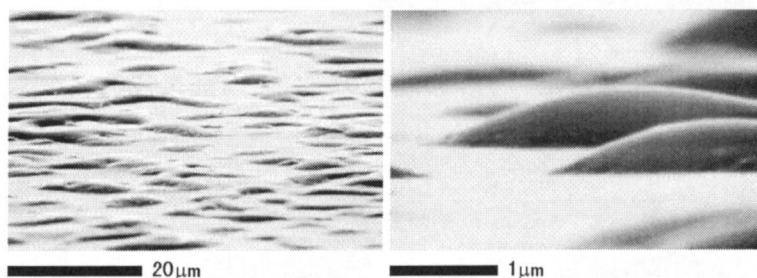


図 4.17 ガラス状炭素基板上的の Al の濡れの SEM 観察（融点， 1 min 保持）

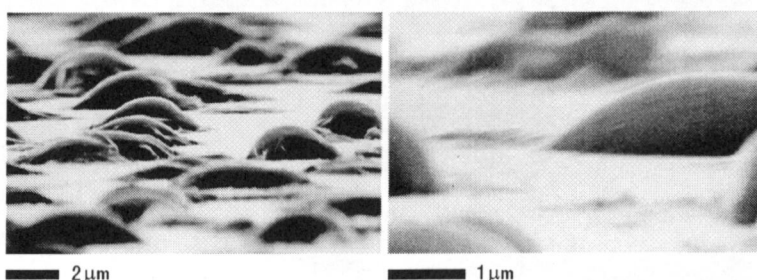


図 4.18 HOPG 基板上的の Al の濡れの SEM 観察（融点， 1 min 保持）

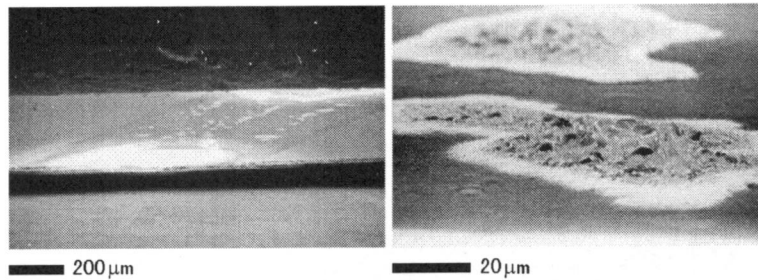


図 4.19 ガラス状炭素基板上の Al の濡れの SEM 観察（1200°C，90min 保持）

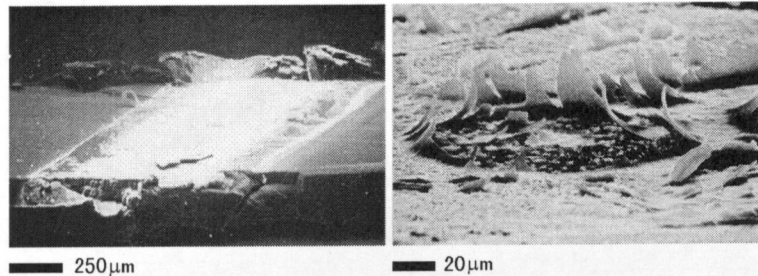


図 4.20 HOPG 基板上的の Al の濡れの SEM 観察（1200°C，90min 保持）

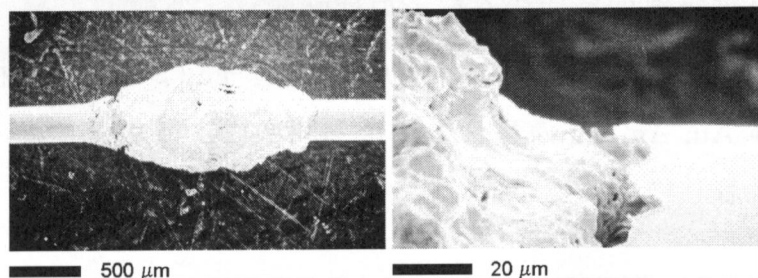


図 4.21 タングステン基板上的の Ti の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

ガラス状炭素基板，HOPG 基板のそれぞれについて液体 Al の原子拡散の程度を調べるために，1200°C の液体 Al を 1 気圧の高純度 Ar 中で 90 分間基板上に保持した実験を行った．90 分間保持後のガラス状炭素基板表面の SEM 観察写真を図 4.19 に，HOPG 基板表面の SEM 観察写真を図 4.20 にそれぞれ示す．液体 Au, Ag, Cu と比較すると明らかに激しく原子拡散を起こしていることがわかる．図 4.20 では，液体 Al によって，HOPG の層状構造が破壊され，めくれ上がっている様子が明確にわかる．

3.3 液体 Ti の結果

タングステン基板上的の液体 Ti の濡れの SEM 観察写真を，図 4.21 に示す．融点付近の温度の液体 Ti の保持時間は 1 分間とした．図 4.21 より，液体 Ti とタングステン基板は，激しく原子拡散を起こしていることがわかる．タングステ

ン基板の構造破壊は液体 Al の場合と同様に激しいことがわかる。

炭素系基板上の液体 Ti の濡れ実験に関しては、Ti の融点が高く、炭素系基板自身が蒸発してしまうので、結果を得るには至らなかった。

3.4 液体 Fe の結果

タングステン基板上の液体 Fe の濡れの SEM 観察写真を、図 4.22 に示す。融点付近の温度の液体 Fe の保持時間は 1 分間である。図 4.22 においては、液体 Fe とタングステン基板が原子拡散を起こし、液体 Fe 中にタングステン原子が拡散して化合物を形成した後、その化合物が蒸発したものと考えられる。

ガラス状炭素基板上の液体 Fe の濡れの SEM 観察写真を図 4.23 に、HOPG 基板上の液体 Fe の濡れの SEM 観察写真を図 4.24 にそれぞれ示す。この場合も、基板上の融点付近の温度の液体金属の保持時間は 1 分間とした。液体 Fe はガラス状炭素基板と原子拡散を起こす。しかし、液体 Fe は HOPG 基板と原子拡散を起こさず、液体 Au, Ag, Cu の濡れの場合と同様に、基板上に様々な大きさの半球体となって付着して濡れていることがわかる。

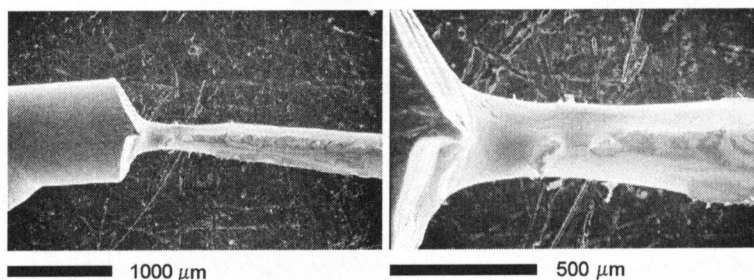


図 4.22 タングステン基板上の Fe の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

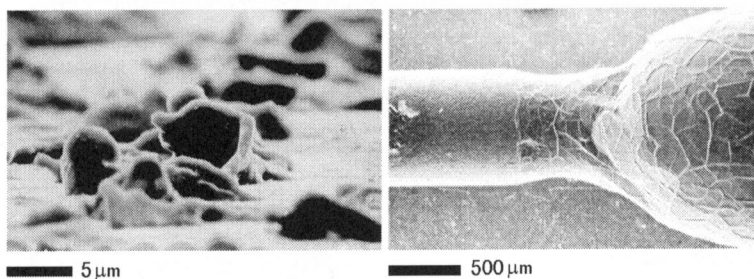


図 4.23 ガラス状炭素基板上の Fe の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

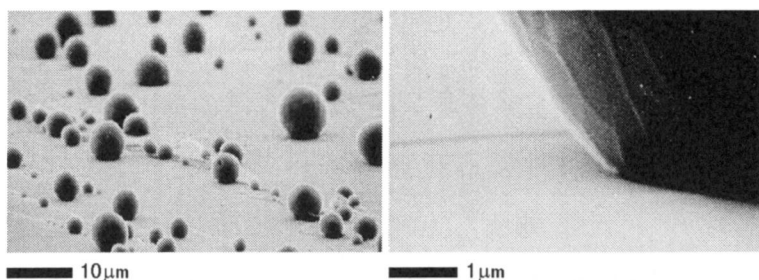


図 4.24 HOPG 基板上の Fe の濡れの SEM 観察（融点，1 min 保持）

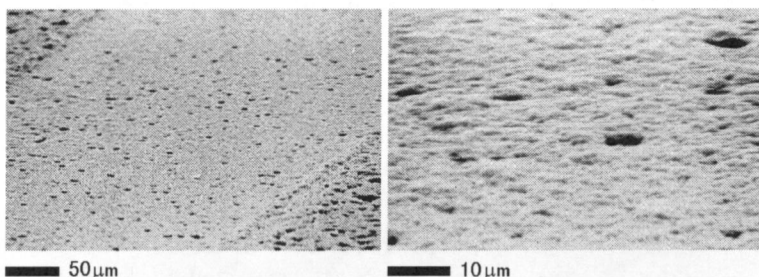


図 4.25 ガラス状炭素基板上の Fe の濡れの SEM 観察（融点，90min 保持）

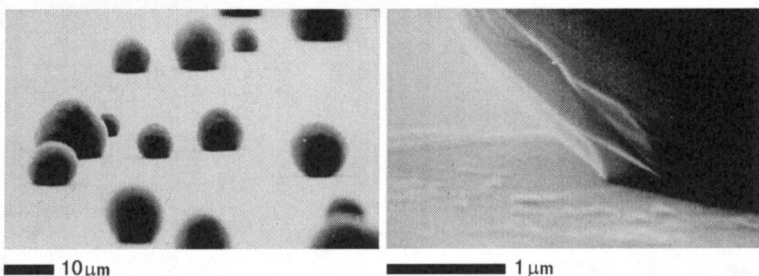


図 4.26 HOPG 基板上の Fe の濡れの SEM 観察（融点，90min 保持）

ガラス状炭素基板，HOPG 基板のそれぞれについて液体 Fe との原子拡散の程度を調べるために，融点付近の温度の液体 Fe を 1 気圧の高純度 Ar 中で 90 分間基板上に保持する実験を行った．90 分間保持後のガラス状炭素基板表面の SEM 観察写真を図 4.25 に，HOPG 基板表面の SEM 観察写真を図 4.26 に示す．これらの観察より，90 分間の液体 Fe の接触においても，1 分間の接触の場合と同様の結果が得られていることがわかる．

図 4.25 と図 4.26 の試料に対して，液体 Fe とガラス状炭素基板の原子拡散状態と，液体 Fe と HOPG 基板の原子拡散状態の差を定量的に調べるために，走査型オージェ電子分光分析装置による表面元素分析を行った．まず，表面に付着している酸化層や吸着物の影響を取り除くため，測定前に超高真空中で Ar^+ スパッタクリーニングを 20 分間行った後，表面元素のスポット分析を行った結果，液体 Fe の粒を含む基板表面はすべて炭素で覆われていることがわかった．そこ

で、図 4.25 と図 4.26 の両試料共に Fe 元素が検出されるまで Ar^+ スパッタリングを 220 分間行った。 Ar^+ スパッタリング後の試料の SEM 写真を図 4.27(a) と図 4.28(a) に示す。その試料に対する走査型オージェ電子分光分析装置による面分析写真およびスポット元素分析の位置を図 4.27(b) と図 4.28(b) に示す。図 4.27(b) の 1~3 の位置と、図 4.28(b) の 1~4 の位置におけるオージェ電子分光のスペクトルを、それぞれ、図 4.29 と図 4.30 に示す。スペクトルから求めた元素分析の組成比(atomic concentration)を試料と位置別に表 4.1 に示す。

図 4.27 と図 4.28 の両試料共に、図の左斜め上方から Ar^+ スパッタリングによるイオンエッチングが行われている。図 4.28(a) の HOPG 基板上的球状液滴は、表面が削られ、球の左上半分が取り除かれていることがわかる。図 4.28(a) 下のスケールから球状液滴および基板表面がエッチングにより約 $1\mu\text{m}$ 除去されていることがわかる。また、イオンビームに対して球状液滴の影になっている部分の HOPG 表面が、スパッタリングされず残っているのがわかる。

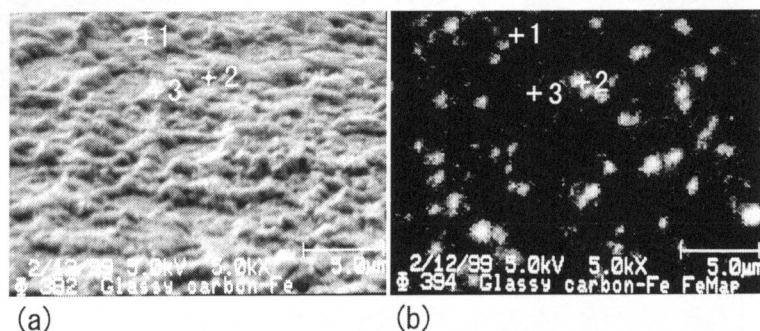


図 4.27 ガラス状炭素基板表面の Fe 元素分析
(a):SEM 写真, (b):Fe 元素定量分析 (白い部分が Fe)

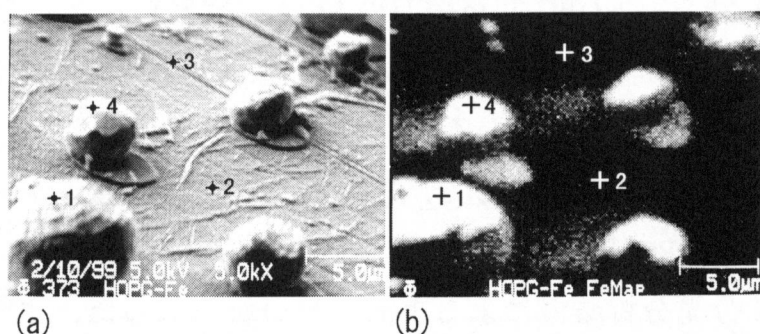


図 4.28 HOPG 基板表面の Fe 元素分析
(a):SEM 写真, (b):Fe 元素定量分析 (白い部分が Fe)

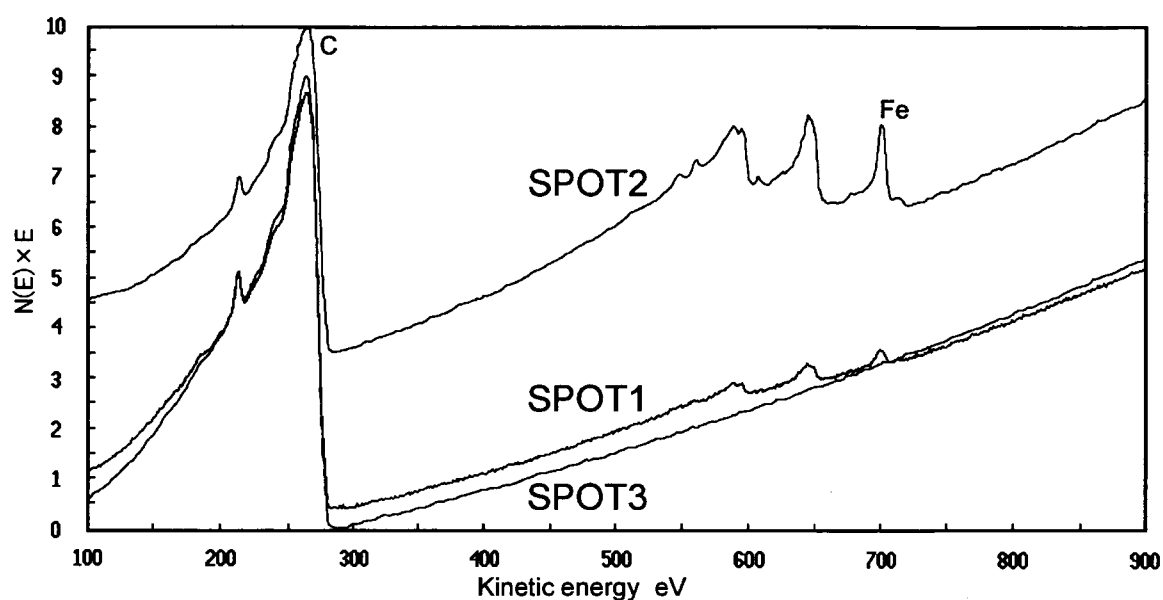


図 4.29 ガラス状炭素基板表面のオージェ電子分光スペクトル

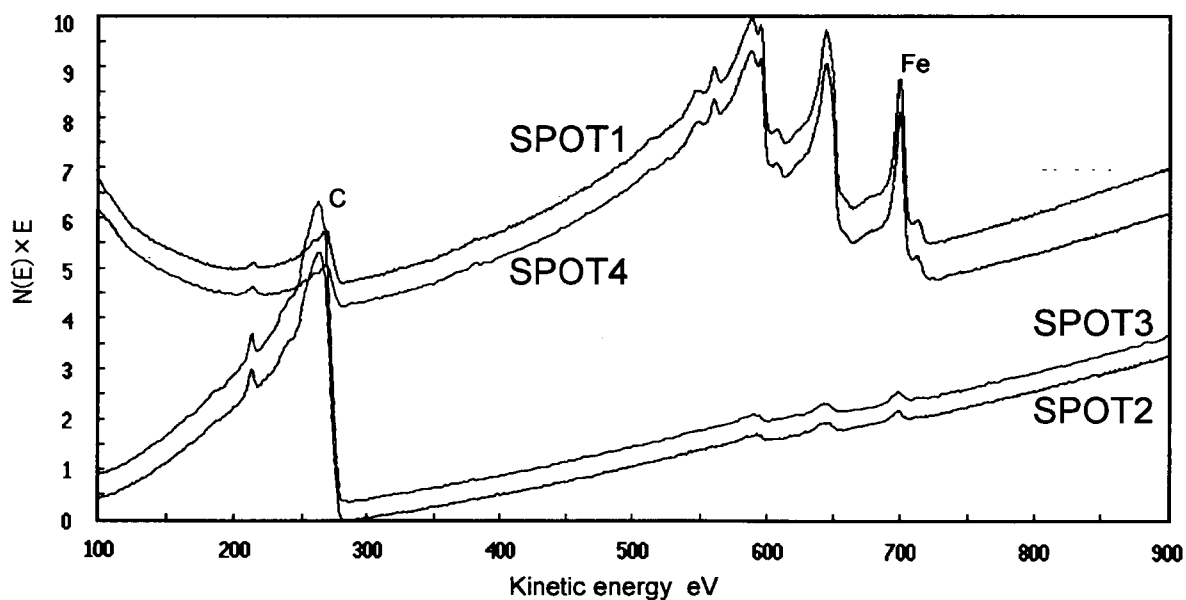


図 4.30 HOPG 基板表面のオージェ電子分光スペクトル

表 4.1 ガラス状炭素基板および HOPG 基板上の Fe と C の組成比

Substrate	Spot No.	1	2	3	4
Glassy carbon	Fe%	7.36	30.42	3.16	—
	C%	92.64	69.58	96.84	—
HOPG	Fe%	78.09	6.70	6.38	81.37
	C%	21.91	93.30	93.62	18.63

図 4.27 と図 4.28 を比較すると明らかな違いが見られる。HOPG 基板上では球状液滴の表面に Fe が多く見られるのに対し、ガラス状炭素基板では基板全体に分散している。これは、HOPG 基板上では Fe が溶融すると原子拡散せずに凝集力により球状液滴に変化するが、ガラス状炭素基板では Fe が溶融すると直ちに原子拡散し、基板表面全体に分布するからである。

表 4.1 の分析結果を見ると、HOPG 基板上の方がガラス状炭素基板上より Fe 元素の割合が高いことがわかる。HOPG 基板上の球状液滴の表面のスポット 1, 4 での Fe の割合は 80% と高い値を示しているのに対して、ガラス状炭素基板上では最も Fe の割合の高いスポット 2 でも 30% である。

このことから、HOPG 基板はガラス状炭素基板と比較した場合、Fe と原子拡散を起こさないと結論できる。Fe と炭素系材料が原子拡散を激しく起こし、 Fe_3C を形成するということは通説であり^{4)~6)}、本研究における、Fe と HOPG 基板が 1500°C 以上の高温においても、原子拡散を起こさないという結果は、従来の常識と異なる新たな知見である。また、Fe と炭素系基板の原子拡散が、基板の結晶構造に対して選択性を持つことは、基板表面において遷移金属元素特有の化学反応が原子拡散を支配している可能性を示唆している。基板表面上における化学反応については、第 6 章において、分子軌道計算によって考察する。

3.5 接触角の測定値と相互作用エネルギー

本節の実験結果において、原子拡散を起こしにくい場合について、第 3 章で述べた濡れの実験方法に従って接触角および相互作用エネルギーを求めた。接触角の測定値の分布を図 4.31 に示す。接触角の平均値を Young-Dupré の式(3.2)

表 4.2 液体金属の接触角平均値および相互作用エネルギー

Liquid metal	Tungsten substrate		Glassy carbon substrate		HOPG (001) substrate	
	$\bar{\theta}$	$\gamma_0 \text{ J/m}^2$	$\bar{\theta}$	$\gamma_0 \text{ J/m}^2$	$\bar{\theta}$	$\gamma_0 \text{ J/m}^2$
Au	21.8°	2.24	126.0°	0.478	125.4°	0.489
Ag	24.7°	1.82	111.5°	0.605	116.3°	0.532
Cu	40.0°	2.43	119.8°	0.691	118.1°	0.727
Al	Atomic diffusion		Atomic diffusion		Atomic diffusion	
Fe	Atomic diffusion		Atomic diffusion		137.8	0.495
Ti	Atomic diffusion		—		—	

に代入して求めた相互作用エネルギーの値を表 4.2 に示す．表中の "atomic diffusion" は原子拡散が激しく接触角が測定できなかったことを意味する．ここに得られた相互作用エネルギーの値は，これ以降，濡れ性の実験の評価値として取り扱い，第 5 章において，分子軌道計算によって考察する．

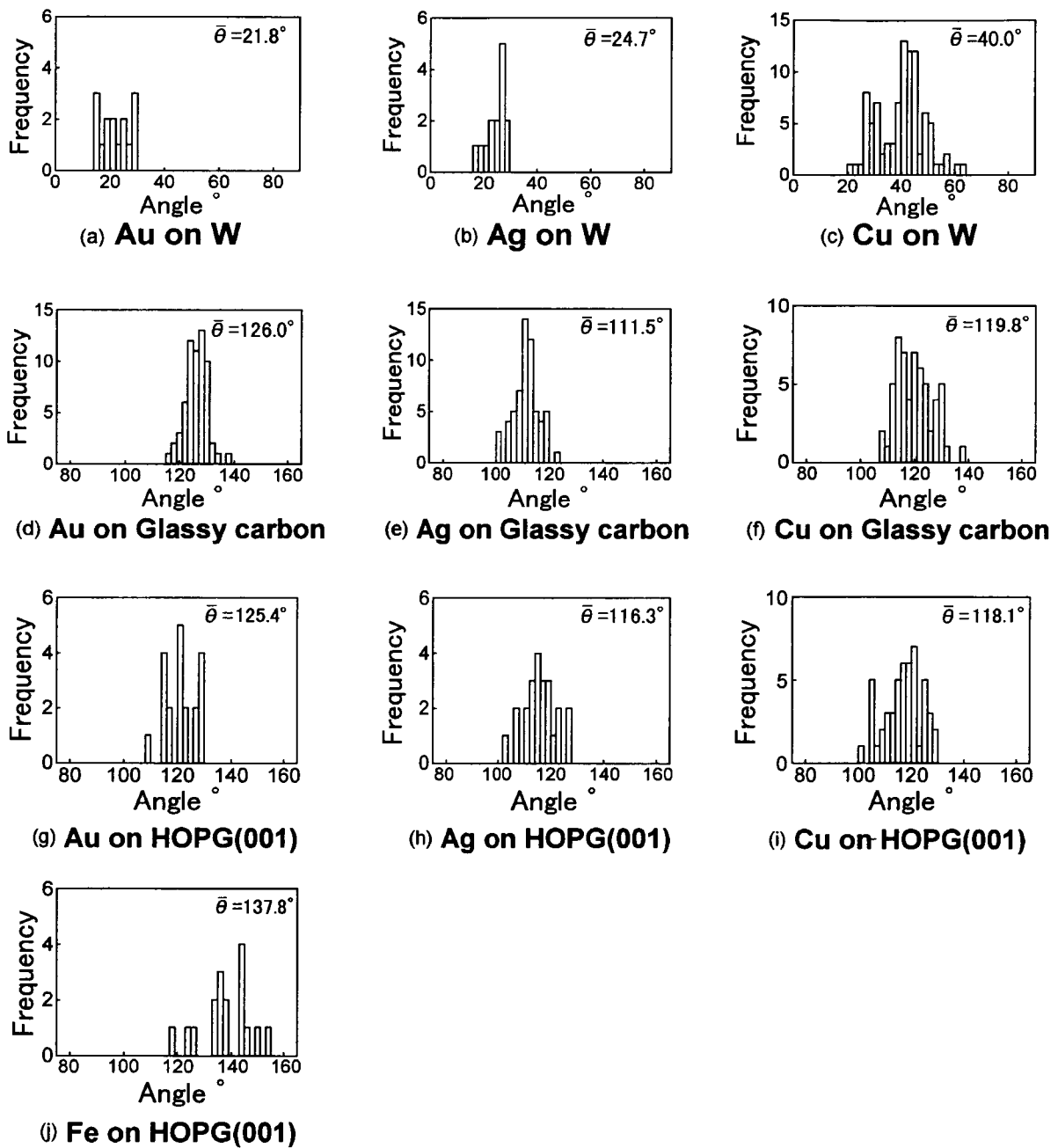


図 4.31 液体金属の濡れの接触角測定値の分布

4. 結 言

液体金属の清浄な固体表面に対する接触角の測定と濡れ性および原子拡散の評価を行った。本章で得られた結論を要約すると以下のようになる。

1. 超高真空中での液体金属の固体金属表面に対する接触角の測定においては、 Ar^+ スパッタクリーニングによる試料の清浄化とサブミクロンオーダーの分解能での観察が必須である。
2. Ar^+ スパッタクリーニングによる清浄化を施した金属間の接触角は低減し濡れ性が良くなる。特に、Ag on W の場合は効果が顕著であり、従来の実験結果に反して良く濡れる。
3. 原子拡散を起こしにくい場合の液体金属と基板の組み合わせにおいては、再現性の良い接触角の測定値を得た。接触角の測定値を Young-Dupré の式に代入して濡れ性を定量的に示す相互作用エネルギーの値を得た。
4. 液体 Au, Ag, Cu はタングステン基板, HOPG 基板およびガラス状炭素基板と原子拡散を起こしにくいことがわかった。長時間 (90 分間) の接触においては、組み合わせにより程度の差はあるが、原子拡散を起こすことが示された。
5. 液体 Al はいずれの基板とも激しく原子拡散を起こすことがわかった。
6. 液体 Fe はタングステン基板およびガラス状炭素基板と激しく原子拡散を起こすが、HOPG 基板とは原子拡散を起こさず、基板の結晶構造に対して選択性を持つことが明らかとなった。このことは、基板表面において遷移金属元素特有の化学反応が原子拡散を支配している可能性を示唆するとともに、従来の常識と異なる新たな知見である。

参 考 文 献

- 1) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価, 精密工学会誌, **64**, 5, (1998) 753.
- 2) 豊田洋通,井出徹,八木秀次: 液体金属の濡れ性評価法, 愛媛大学工学部紀要, **18**, (1999) 65-72.
- 3) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,遠藤勝義,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液

体金属の濡れ性測定と評価（第2報）－液体金属の濡れ性と原子拡散の検討－，精密工学会誌，投稿中．

- 4) 矢島悦次郎,市川理衛,古沢浩一：若い技術者のための機械・金属材料，丸善，(1979) 93.
- 5) 理化学辞典,岩波書店, (1987) 696.
- 6) 超高融点材料便覧（日本語訳），日・ソ通信社, (1977)

第 5 章 濡れ性の分子軌道計算による考察

1. 緒 言

電子デバイスなどの機能性薄膜の作製時においては、基板と膜との界面での密着性やオーミック性が問題となる。このような問題は全て固体表面と付着物質との相性、つまり濡れ性の問題と考えることができる。濡れ性を制御できれば、薄膜の密着、液体の濡れといった限られた現象にとどまらず、摩擦、磨耗、分子吸着、微粒子の分散などの固体表面・界面の性質が影響する現象の制御もできることになる。濡れを物理的に理解し、制御を行っていくためには、原子レベルでの異種原子間の化学反応や拡散の解析が不可欠である。著者はこれまでに、原子レベルでの解析に見合った清浄表面での固体表面間相互作用力および液体金属の濡れ性を調べる実験方法を確立し、それらを定性的に評価するために、経験的パラメータを用いた強結合近似による分子軌道計算を行った¹⁾。経験的パラメータを用いた分子軌道計算は実測値に基づくパラメーターを使用しているため、計算速度が速く、クラスターモデルを大きくとってエネルギーバンドなどの固体物性を忠実に表現できる反面、濡れの界面などの異種原子間結合については、パラメータを与えるための実在物質が無い場合正確に計算することができないという欠点があった。1980 年代後半より *ab initio* もしくは第一原理と呼ばれる実測値を用いない非経験的分子軌道計算により遷移金属の複雑な電子状態が計算されはじめ、金属表面での複雑な触媒反応においては金属の持つ *d* 軌道の電子が大きな役割を演じていることが指摘されてきた²⁾³⁾が、濡れの研究へのアプローチはほとんど無い。液体金属の濡れの解明においても *d* 軌道の結合の異方性の効果が大きく影響することは明らかであり、非経験的分子軌道計算手法を用いた濡れの界面での原子間結合の特性を解明して濡れ性や原子拡散を予測できるようにすることが急務である⁴⁾。

本章では、濡れのモデルとして二原子分子およびクラスターの両モデルを取り上げ、非経験的分子軌道計算によって、二物質間の濡れの界面における原子

間の結合エネルギーを計算して考察する．そして，濡れの実験から求められた相互作用エネルギーの測定値との相関について検討を行う．

2. 計 算 モ デ ル

濡れや原子拡散といった現象は，接触界面での主要な化学反応によって特性づけることができると考えられる．ここでは，基板上の液体金属の濡れの系において，化学反応の最小単位である二原子分子モデルおよび基板の物性を反映させたクラスターモデルのそれぞれについて，トータルエネルギーと分子軌道を非経験的分子軌道計算により求め，濡れの実験から得られた相互作用エネルギーの測定値と比較検討する．

二原子分子モデルを図 5.1 に示す．二原子分子モデルは，本研究で行った濡れ性実験の結果と対応させるため，基板原子として C および W 原子，液体金属原子として Au, Ag, Cu, Al, Fe, Ti 原子を選択しそれぞれの組み合わせで原子間距離と開殻軌道数を変化させて計算を行う．

一方，クラスターモデルについては，凝集エネルギー，平衡原子間距離などの基板の物性値を再現するための最小のモデルを採用する．これは，モデルを構成する原子数が多くなると計算負荷がふえ，さらに計算結果である分子軌道も増えて解析が困難になるからである．ダイヤモンドクラスター，グラファイ

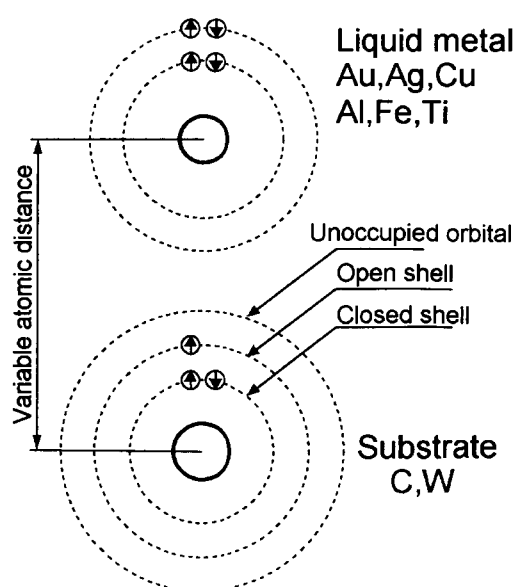


図 5.1 二原子分子モデル

トクラスター，タングステンクラスターのモデルを，それぞれ，図 5.2 (a)~(c) に示す．ダイヤモンドおよびグラファイトのクラスターについては，バルク内と同様に価電子分布が一様となるように水素終端原子の原子軌道を形成する Gaussian 関数の指数部を調整する．金属原子が結合していない状態での各クラスターモデルの凝集エネルギーと平衡原子間距離を予め次節に示す方法で計算し，基板の構造を表すために妥当なモデルであるかどうかの検討を行う．表 5.1 に計算結果および固体の物性値を示す．どのモデルも固体の物性値をほぼ満たすことがわかる．グラファイトの物性値については得られていないが，六員環面内での炭素原子間の結合エネルギーはダイヤモンドより大きいと考えられ，その点では妥当な計算値が得られている．タングステンについては，凝集エネルギーの値が小さく出ている．これは，タングステンクラスターが，実在のタ

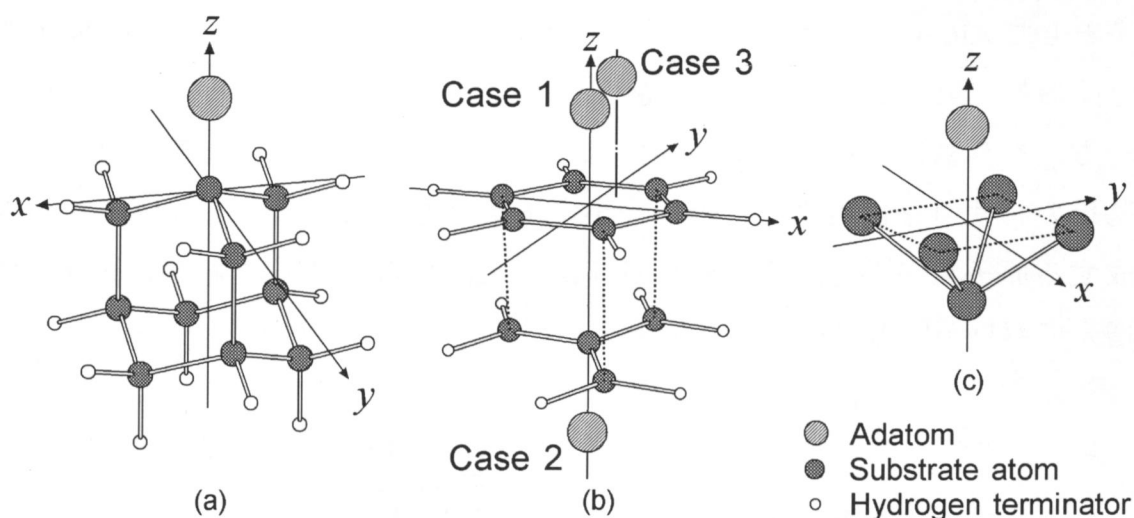


図 5.2 クラスターモデル

(a) ダイヤモンドクラスターモデル

(b) グラファイトクラスターモデル

(c) タングステンクラスターモデル

表 5.1 各モデルによる物性値の計算値と実測値^{5)~7)}の比較

Cluster	Cohesive energy eV/atom		Bond length nm	
	Calculated	Experimental	Calculated	Experimental
Graphite	8.22	-	0.140	0.140
Diamond	8.06	7.37	0.154	0.154
Tungsten	5.06	8.90	0.224	0.274

ングステンの固体に比べ構成原子数が極めて少なく、周囲の原子間結合力が無視されているためであると考えられる。以上の三つのモデルに液体金属原子として Au, Ag, Cu, Al, Fe, Ti を単原子の状態で結合させる。

3. 計 算 方 法

Fe 等の遷移金属の電子状態を正確に計算するためには、多くのスピン配置を想定して計算を行う必要がある。本研究においては計算プログラムとして、分子軌道計算プログラム AMOSS を使用し、制限開殻ハートリーフォック法 (Restricted open-shell Hartree-Fock method; ROHF) を採用する⁸⁾。

計算手順は次の通りである。

1. 原子の種類、配置座標、開殻軌道数等を記入した計算入力用ファイルを作成する。
2. 拡張 Hückel 法による初期波動関数を用いて、ROHF 計算を行う。その際、基底関数として Christchansen の Effective core potential (ECP)^{9) ~12)} の Gaussian 関数を用いる。
3. 計算結果から断熱ポテンシャル曲線を描き、各開殻軌道数においてトータルエネルギーが最低となる電子状態を基底状態として選択する。それ以外の電子状態の結果は準安定状態として破棄する。
4. 3.で確認した基底状態の波動関数を初期ベクトルとして、原子間距離をわずかに変化させて ROHF 計算を再び行う。この結果得られた波動関数を、さらに原子間距離を変化させて計算を行う時の初期ベクトルとして用いる。この手法を繰り返すことによって、電子状態を同じ状態に保ったまま原子間距離を変化させることができ、滑らかな断熱ポテンシャル曲線が得られる。
5. 4.で得られた断熱ポテンシャル曲線において Møller-Plesset 二次摂動法 (MP2) により電子相関エネルギーの補正を行う。
6. 電子相関エネルギーの補正済みの断熱ポテンシャル曲線を描き、基底状態となる開殻軌道数を確定する。

4. 計算結果

図 5.3, 図 5.4 に二原子分子の断熱ポテンシャルを, 図 5.5~図 5.7 にクラスター-金属原子の断熱ポテンシャルを示す. 各場合における基底状態のスピン配置は図中に示されている開殻軌道数(OPEN)でわかる. ここで, 結合する金属原子が Cu, Fe, Ti のとき, 結果が得られていない場合があるが, これは波動関数を求めるためのセルフコンシステント計算が収束しなかったからである. Schrödinger 方程式において, 急峻な内殻ポテンシャル関数を持つ金属原子を含むセルフコンシステント計算は, 収束しないことがある.

図 5.3~図 5.7 の基底状態のトータルエネルギーから, 各モデルにおける金属原子の結合エネルギーを求める. この結果を表 5.2 に示す. また, 計算結果を考察するため, 濡れ性の測定から得られた相互作用エネルギー値を表 5.2 中に併記する. ただし, 表 5.2 中の A.D.は原子拡散を激しく起こす系で, 接触角が測定できなかったことを意味する.

表 5.2 では, 結合エネルギーの計算値を Hartree 単位で表しているため, 相互作用エネルギー測定値と比較する場合, 直感的に分かりにくい. クラスターモデル-金属原子計算のモデルにおいて, クラスターが周期的に配置されることで

表 5.2 各モデルにおける金属原子の結合エネルギーの計算結果および相互作用エネルギーの測定値

Adatom	Calculated binding energy E_0 Hartree [‡]					Experimental interaction energy of liquid metal on graphite substrate J/m ²	Calculated binding energy E_0 Hartree [‡]		Experimental interaction energy of liquid metal on tungsten substrate J/m ²
	C atom	Diamond cluster	Graphite cluster case1	Graphite cluster case2	Graphite cluster case3		W atom	Tungsten cluster	
Au	0.056	0.104	0.020	0.023	0.021	0.489	0.096	0.134	2.24
Ag	0.046	0.062	0.017	0.015	0.015	0.532	0.053	0.109	1.82
Cu	0.047	0.069*	-	-	-	0.727	0.073	0.160	2.43
Al	0.100	0.091	0.007	0.038	0.008	A.D.	0.069	0.279	A.D.
Fe	0.023*	-0.015*	-	-	-	0.495	0.005*	0.298*	A.D.
Ti	0.155*	0.038*	-	-	-	-	0.002*	-	A.D.

[‡]1Hartree = 27.21eV = 4.36×10⁻¹⁸J

*基底関数に分極関数を導入していない, 参考値.

A.D.: Atomic diffusion, 原子拡散を意味する.

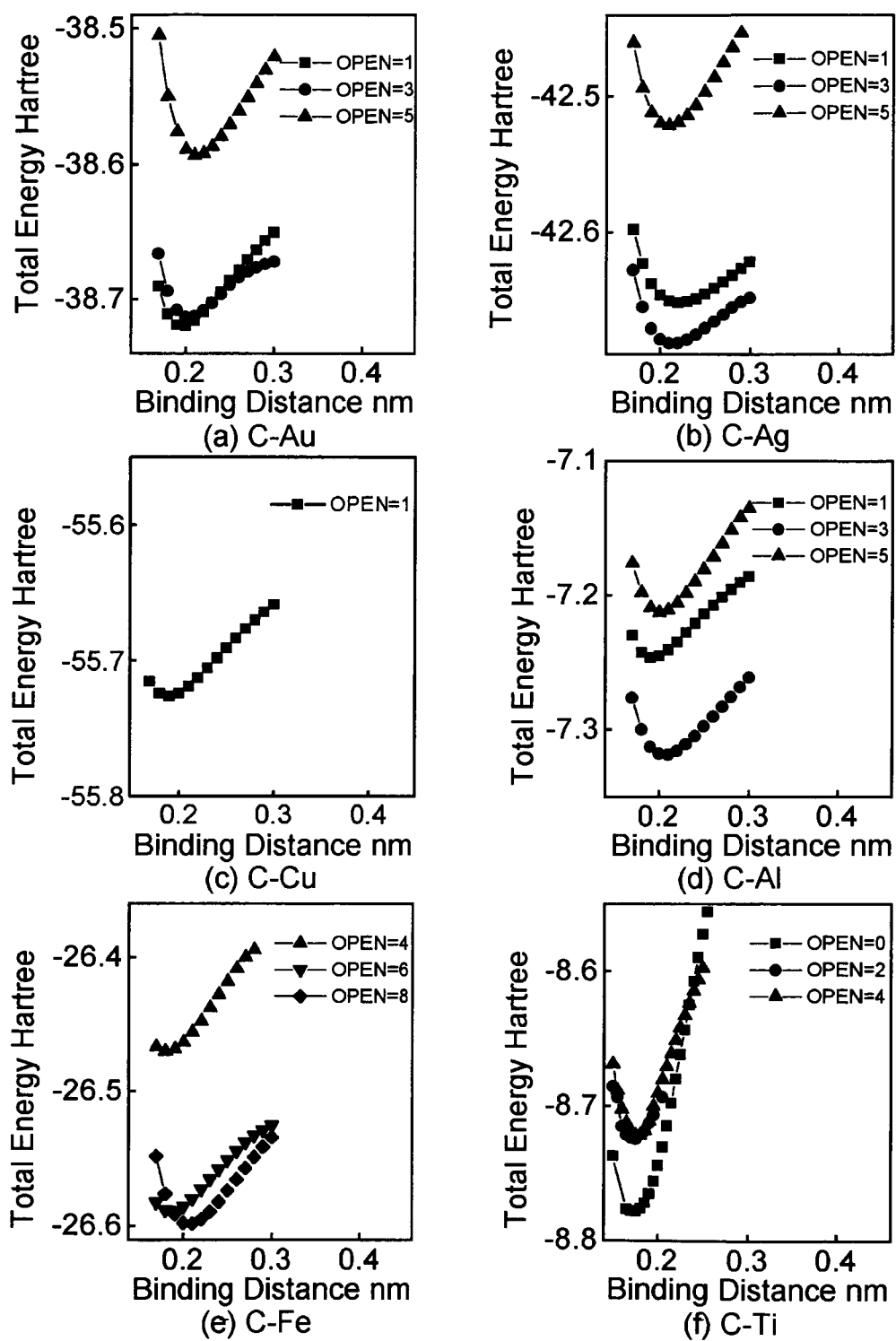


図 5.3 炭素系二原子分子の断熱ポテンシャル

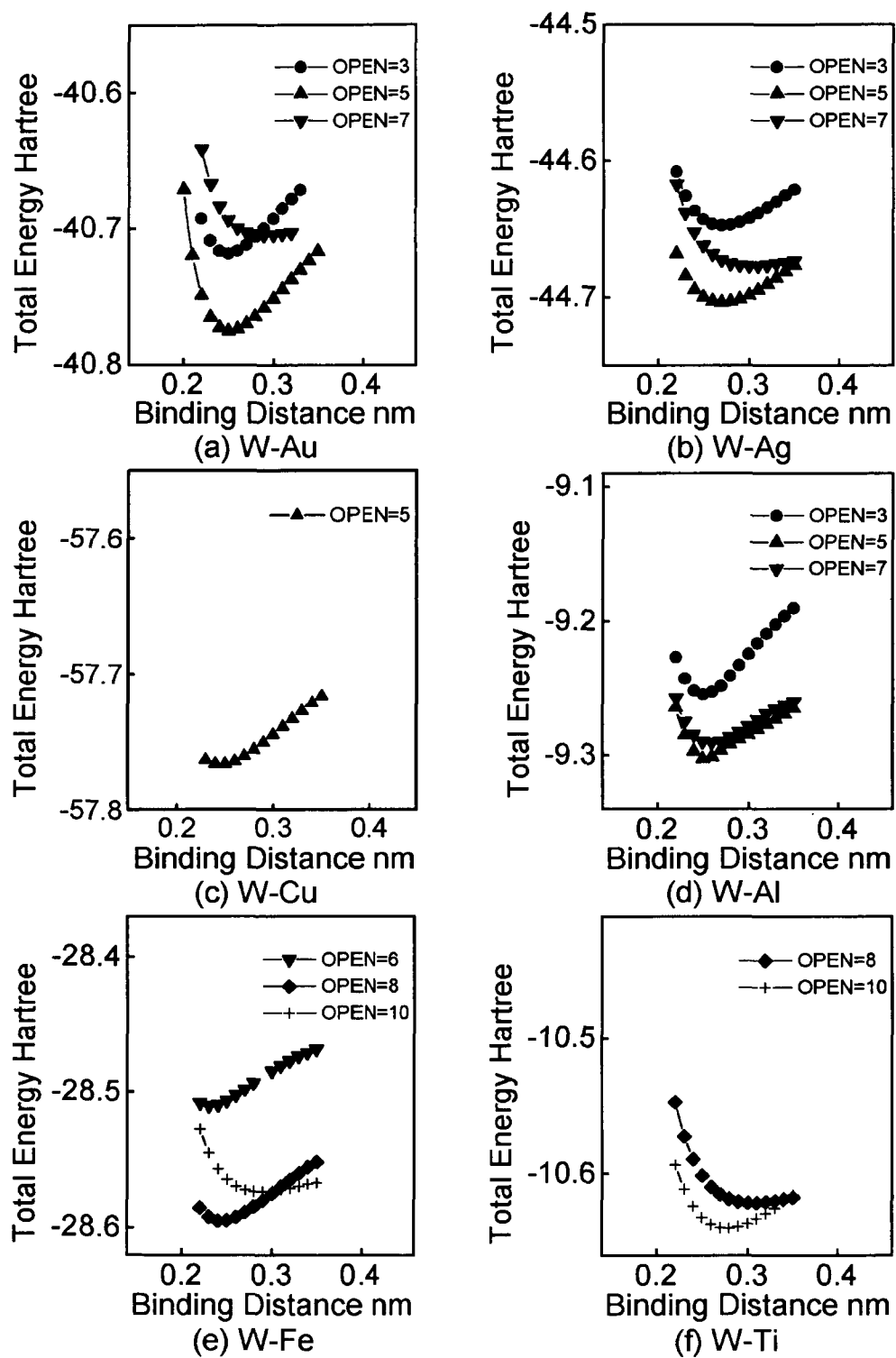


図 5.4 タングステン系二原子分子の断熱ポテンシャル

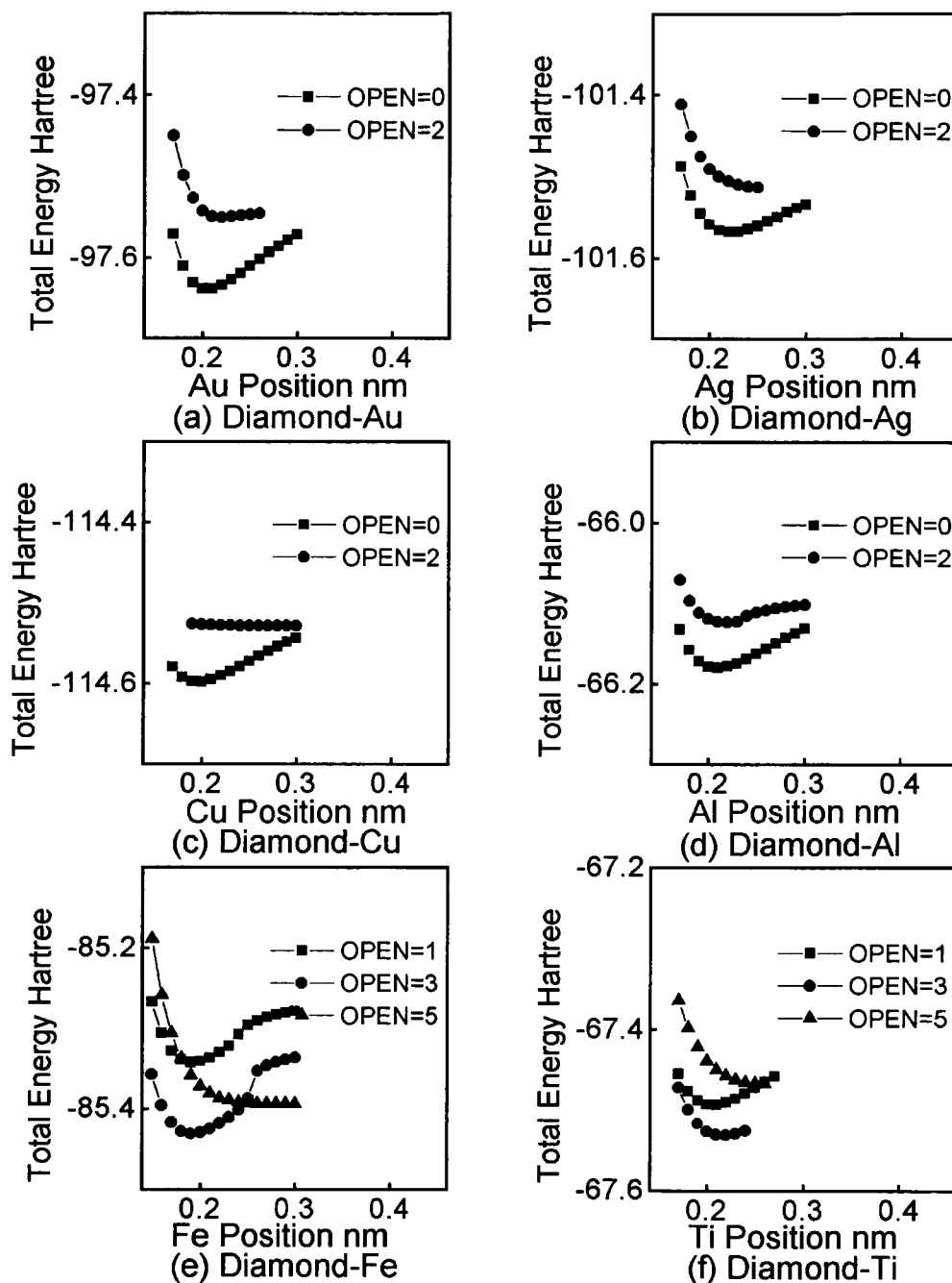


図 5.5 ダイヤモンドクラスター-金属原子の断熱ポテンシャル

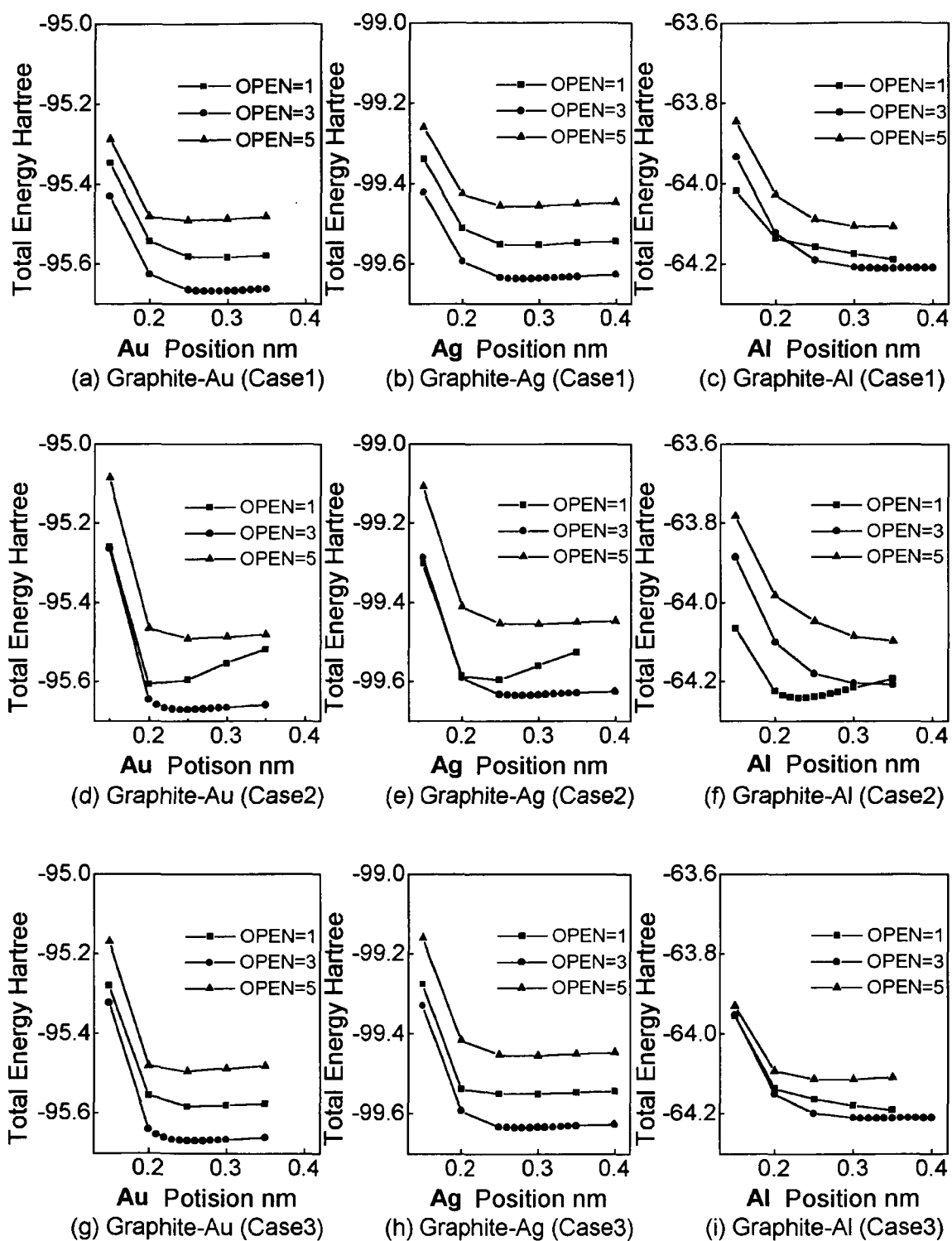


図 5.6 グラファイトクラスター-金属原子の断熱ポテンシャル

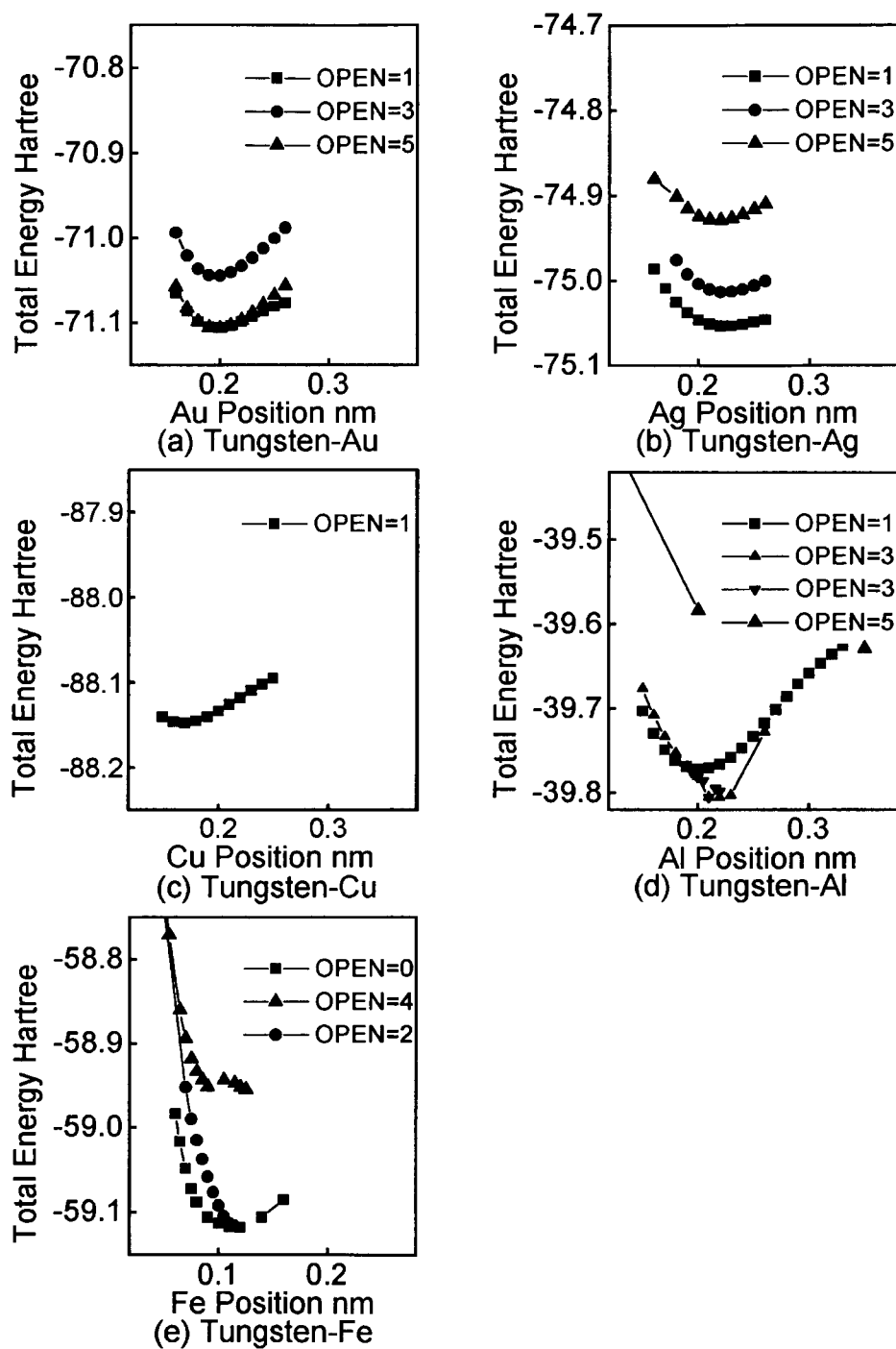


図 5.7 タングステンクラスター-金属原子の断熱ポテンシャル

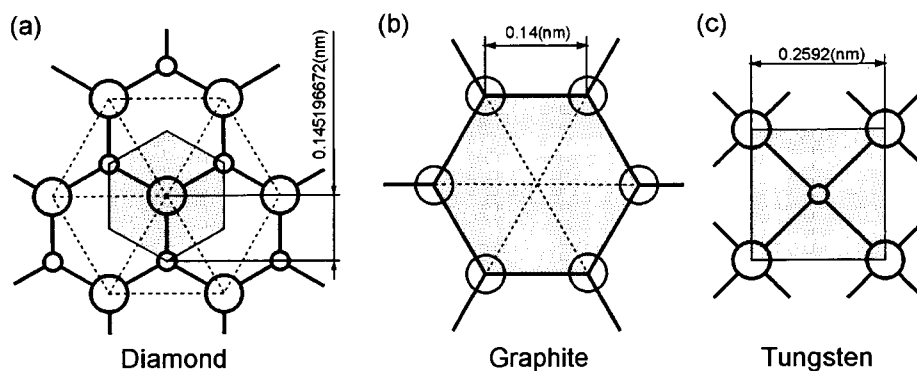


図 5.8 金属原子 1 個あたりの基板表面積

表 5.3 各モデルにおける金属原子の単位面積あたりの結合エネルギーの計算結果および相互作用エネルギーの測定値

Adatom	$E_0/a \text{ J/m}^2$				Experimental interaction energy of liquid metal on graphite substrate J/m^2	$E_0/a \text{ J/m}^2$	Experimental interaction energy of liquid metal on tungsten substrate J/m^2
	Diamond cluster	Graphite cluster case1	Graphite cluster case2	Graphite cluster case3		Tungsten cluster	
Au	8.28	1.71	1.97	1.80	0.489	8.70	2.24
Ag	4.94	1.46	1.28	1.28	0.532	7.07	1.82
Cu	5.49*	-	-	-	0.727	10.38	2.43
Al	7.24	0.60	3.25	0.68	A.D.	18.11	A.D.
Fe	-1.19*	-	-	-	0.495	19.34*	A.D.
Ti	3.02*	-	-	-	-	-	A.D.

*基底関数に分極関数を導入していない，参考値。
A.D.: Atomic diffusion, 原子拡散を意味する。

表面が形成されると考えると，図 5.8 に示した様に金属原子一個に対するクラスター表面の表面積 a が分かるので，表 5.2 中の結合エネルギー E_0 を a で除し， E_0/a を求めることで，結合エネルギーを相互作用エネルギー測定値と同じ単位系に換算することができる。結合エネルギー計算値の単位を J/m^2 に換算した場合の結果を表 5.3 に示す。

5. 濡れ性の考察

まず，二原子分子モデルとクラスターモデルの断熱ポテンシャルを比較してみる。図 5.3 の炭素原子を含む二原子分子モデルについては，Fe の場合を除いて基底状態の開殻軌道数が 0~3 と小さい。ところが，図 5.4 のタングステン原子を含む二原子分子モデルについては，基底状態の開殻軌道数が 5~10 と非常に多くなっている。図 5.5 のダイヤモンドクラスターモデルにおいては基底状態

の開殻軌道数が 0~3 で、図 5.7 のタングステンクラスターモデルにおいても、基底状態の開殻軌道数が 1~3 と小さい。一方、図 5.6 のグラファイトクラスターモデルについては、基底状態の開殻軌道数が 3 となっており炭素原子を含む二原子分子モデルより高くなっている。結合後の開殻基底数が小さいことは、金属原子と結合する炭素原子やタングステン原子のダングリングボンドの安定化を意味すると考えられる。したがって炭素系のモデルについてはダイヤモンドクラスターモデル、二原子分子モデル、グラファイトクラスターモデルの順に安定度が高く、タングステン系のモデルでは、クラスターモデルが二原子分子モデルより安定度が高いと考えられる。

次に、表 5.2 の結合エネルギーと相互作用エネルギーの測定値を比較する。濡れ性が悪く、相互作用エネルギーが小さいグラファイト基板と、濡れ性が良く、相互作用エネルギーが大きいタングステン基板の相互作用エネルギーの違いが、クラスターモデルの結合エネルギーの計算値によって定性的に説明できることがわかる。すなわち、結合エネルギーの計算値と相互作用エネルギーの測定値が炭素基板系のデータとタングステン基板系のデータとで、ともに一桁違っている。一方、二原子分子モデルの計算結果では炭素系とタングステン系とで明確な違いが見られない。炭素系の二原子分子モデルについては、前述のように結合後のダングリングボンド数が、タングステン系の二原子分子に比べて相対的に小さくなっており、その結果として結合エネルギーが大きくなっていると考えられる。

クラスターモデルより得られた結合エネルギーの値を定量的に検討する。表 5.3 より、タングステンクラスターモデルの結合エネルギー計算値と相互作用エネルギー測定値は、非常に良い相関が見られる。また、ダイヤモンドおよびグラファイトクラスターモデルの相互作用エネルギー測定値と結合エネルギー計算値の関係とも比較すると、結合エネルギーには定量性が認められる。これらのことは、本研究における濡れ性の測定の実験が理想的に行われて、真の相互作用エネルギーが得られていることを証明しているとも解釈できる。

炭素系のモデル間の結合エネルギーの差について考察する。表 5.2 において、結合する金属原子に関わらず、ダイヤモンドクラスターモデル、二原子分子モデル、グラファイトクラスターモデルの順に結合エネルギーが大きい。これは

前述のダングリングボンドの安定度に一致している。表 5.3 において、ダイヤモンドクラスター-Au の結合エネルギーがタングステンクラスター系の結合エネルギーとほぼ同等の値を示していることから、ダイヤモンド基板と Au の濡れ性がタングステン基板と同等の濡れ性を示すことが予想される。本研究においてはダイヤモンド基板上の液体金属の濡れ性実験を行っておらず、今後手法を開発して測定することが望まれる。

以上のことから、結合エネルギーにより濡れ性を評価するためには、基板の構造による表面原子のバックボンドの効果が取り入れられたクラスターモデルによる計算が有効である。

6. 原子拡散の考察

第 4 章の実験による基板と液体金属の原子拡散の要因を考察するため、二原子分子モデルの分子軌道の波動関数等値面を描き、二原子間の化学結合について詳細に調べた。タングステン系の二原子分子の波動関数の等値面を図 5.9 に示す。図中の分子軌道の色は波動関数の正負を表している。また、図中の最高被占軌道(Highest occupied molecular orbital : HOMO)は電子に占有されている軌道の中で最も軌道エネルギーが高い軌道を意味する。さらに、図中の No.で示す番号は、二原子分子の分子軌道エネルギーの準位を示したもので、番号が大きいほど分子軌道のエネルギーが大きくなる。HOMO の上には、電子の入っていない分子軌道がさらに存在し、その中で最も軌道エネルギーが低い軌道は最低空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital : LUMO)と呼ばれている。本研究のセルフコンシステントフィールド(SCF)計算で求められた分子軌道のうち空軌道については、値の信憑性について問題が残っている。つまり、SCF 解は基底状態(分子軌道 1 から n まで電子が詰まっている)のエネルギーを最小にする条件から出てきたものであり、空軌道はいわば“付随して”得られたことになる。それゆえ SCF 法で得られた空軌道は virtual orbital と呼ばれている。したがって、図 5.9 には LUMO 以上の準位の軌道は示していない。電子に占有された分子軌道は No.1 から始まって HOMO のエネルギー準位まで存在するが、結合・反結合に全く関与していないものもある。図 5.9 には、二原子間の分子軌道が混成

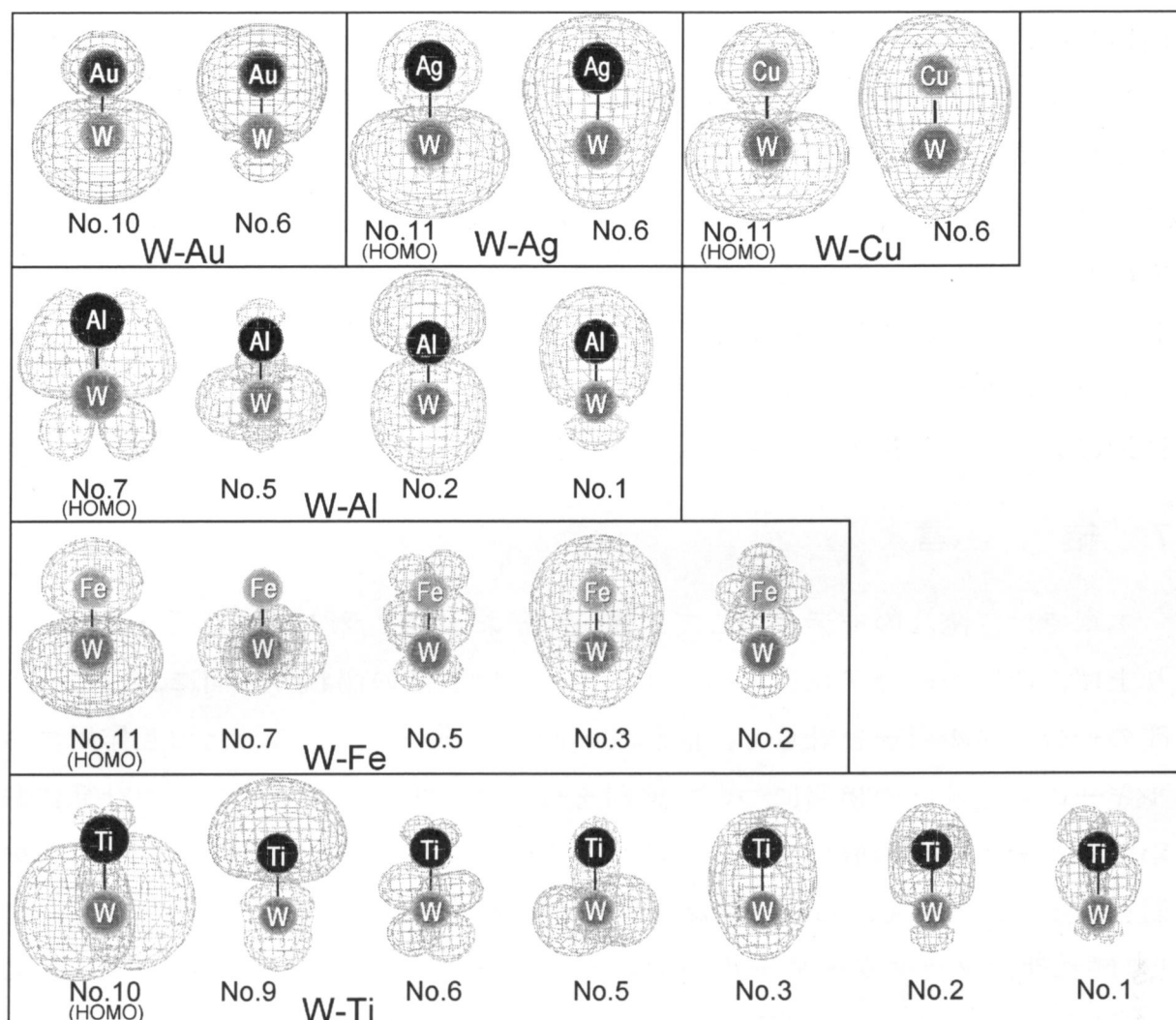


図 5.9 タングステン系の二原子分子の波動関数の等値面

して結合・反結合に関与している軌道のみを示している。

図 5.9 と表 5.2 を対応させると、原子拡散をし難い系 (W-Au, Ag, Cu の場合) では、 s 軌道のみで軌道の混成を起こし、他の軌道は全く結合に関与していない。これは、Au, Ag, Cu の d 軌道が閉殻となっているためと考えられる。原子拡散を激しくする系 (W-Al, Fe, Ti の場合) では、結合・反結合に関与する分子軌道の数が多く、 s 軌道の混成に加えて p 軌道および d 軌道の混成を起こしている。これは、Al, Fe, Ti の s 軌道が閉殻で、Al は p 軌道、Fe, Ti は d 軌道に不対電子が存在し、これがタングステン原子と分子軌道を構成するためと考えられる。 p 軌道や d 軌道の混成軌道は、 s 軌道の混成軌道に比べ電荷の片寄りが大きく方

向性が強い．このため，液体金属と基板表面の原子が p 軌道や d 軌道の混成により結合した場合，基板原子の第二層もしくは第三層のバックボンドが弱くなったり，切れたりする可能性が考えられる．これは，液体金属原子が基板内部に拡散する原動力となると考えられる．原子拡散を議論する上で重要な基板表面のバックボンドへの相互作用の問題は，今回行った二原子分子モデルによるシミュレーションでは調べることはできない．これを調べるためには，より規模の大きなクラスターモデルによって基板の結晶構造を考慮した，現実の現象に近いシミュレーションを行う必要がある．

7. 結 言

本章では，濡れのモデルとして二原子分子およびクラスターの両モデルを取り上げ，非経験的分子軌道計算によって，二物質間の濡れの界面における原子間の結合エネルギーを計算し，濡れ性の測定実験から求められた相互作用エネルギーの測定値との相関について検討を行った．また二原子モデルの計算においては，分子軌道の解析を行い，濡れの実験における原子拡散現象との比較検討を行った．本章で得られた結論を要約すると以下のようになる．

1. 濡れ性はクラスターモデルの付着原子の結合エネルギーによって定性的に評価できる．しかし，二原子分子モデルの結合エネルギーでは評価できない．これはクラスターモデルでは基板の構造による電子状態の違いが考慮されるからである．
2. 二原子分子モデルの計算において，原子拡散を激しくする系（W-Al, Fe の場合）では， p 軌道または d 軌道による結合が生じる．原子拡散をし難い系（W-Au, Ag, Cu の場合）では， s 軌道による結合のみ生じ， p 軌道や d 軌道などの方向性軌道による結合は生じない．このことから，液体金属と基板間の原子拡散の主要因が，液体金属の方向性軌道の結合による基板原子間結合の切断であることが予想される．

参 考 文 献

- 1) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価, 精密工学会誌, **64**, 5, (1998) 753.

- 2) 森永正彦,湯川夏夫,足立裕彦: クラスタ理論による合金電子構造の計算とその応用, 日本金属学会会報, **23**, 11, (1984) 911.
- 3) B.Hammer and J.K.Nørskov: Why gold is the noblest of all the metals, *Nature*, **376**, 20, (1995) 238.
- 4) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,後藤英和,遠藤勝義,広瀬喜久治,森勇藏: 液体金属の濡れ現象に関する分子軌道計算による考察, 精密工学会誌, 投稿中.
- 5) 理化学辞典,岩波書店, (1987).
- 6) 科学便覧 基礎編 II 改訂 4 版,丸善株式会社, (1993).
- 7) 溝口 正: 物質科学の基礎－物性物理学,裳華堂, (1989).
- 8) 分子・材料設計支援システム AMOSS 利用の手引<分子軌道計算編>,日本電気株式会社, (1995) 165.
- 9) Luis Fernandez Pacios and P.A.Christiansen: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.I. Li through Al, *J. Chem. Phys.*, **82**, (1985) 2664.
- 10) M.M. Hurley, Luis Fernandez Pacios, P.A.Christiansen, R.B.Ross and W.C.Ermler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.II. K through Kr, *J. Chem. Phys.*, **84**, (1986) 6840.
- 11) L.A.Lajohn, P.A.Christiansen, R.B.Ross, T.Atashroo and W.C.Ermler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.III. Rb through Xe, *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987) 2812.
- 12) R.B.Ross, J.M.Powers, T.Atashroo, W.C.Ermler, L.A.Lajohn and P.A.Christiansen: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. IV. Cs through Rn, *J. Chem. Phys.*, **93** (1990) 6654.

第 6 章 炭素系基板への原子拡散の分子軌道計算による考察

1. 緒 言

近年，ダイヤモンド，グラファイトなどの純粋な炭素材料は半導体製造，純金属ワイヤ加工，繊維加工などの分野で高温の液体材料を保持する基板として用いられることが多い．このような状況の下で基板上の材料の濡れ性，特に基板と液体材料との原子拡散を把握することは非常に重要である．ところが，原子拡散を含めた濡れ性はこれまで工業生産の現場で経験的・実験的に扱われてきたため，理論的に明らかにされていない．濡れ性や原子拡散が理論的に明らかにされ，制御できるようになれば，有用な特性の表面を持つ材料を創ることができる．

本章の目的は，炭素系基板表面の電子状態をエチレンモデルで再現し，非経験的分子軌道計算によって，液体金属原子との化学結合を分析し，基板と液体金属の原子拡散現象の原因を調べることである．エチレンモデルの炭素原子間の結合状態に注目して，エチレンモデルと金属原子間の断熱ポテンシャルおよびボンドポピュレーションを計算し，第 4 章で述べた炭素系基板と液体金属の界面原子拡散の実験結果と比較検討を行う¹⁾．

2. 計 算 モ デ ル

第 5 章においては，10 個程度の炭素原子を用いてダイヤモンドおよびグラファイトの物性を再現できる計算モデルを構成し，液体金属吸着原子との結合エネルギーを求め，濡れ性の評価を試みた²⁾．しかし，二原子分子計算の項でも述べたように，基板表面の全軌道を解析し，液体金属の p 軌道性結合や d 軌道性結合による基板表面電子軌道への相互作用を調べようとするすると，基板側のエネルギー固有値が多すぎて注目すべき情報が埋もれてしまい，解析が困難であった．そこで，基板側の軌道情報を最低限に絞り，相互作用をより鮮明に解釈

するために、よりシンプルな基板のモデルを構築する必要がある。ここではダイヤモンドおよびグラファイト基板表面の共有結合性軌道を再現することができるエチレンモデルを提案する。以下に、エチレンモデルについて説明する。

図 6.1 にグラファイトクラスターと C_2H_4 モデル、図 6.2 にダイヤモンドクラスターモデルと Distorted C_2H_4 (以下 Distorted C_2H_4) モデルを示す。 C_2H_4 モデルはグラファイトクラスターモデルの破線で囲まれた部分に相当するモデルと考えることができる。Distorted C_2H_4 モデルはダイヤモンドクラスターモデルの

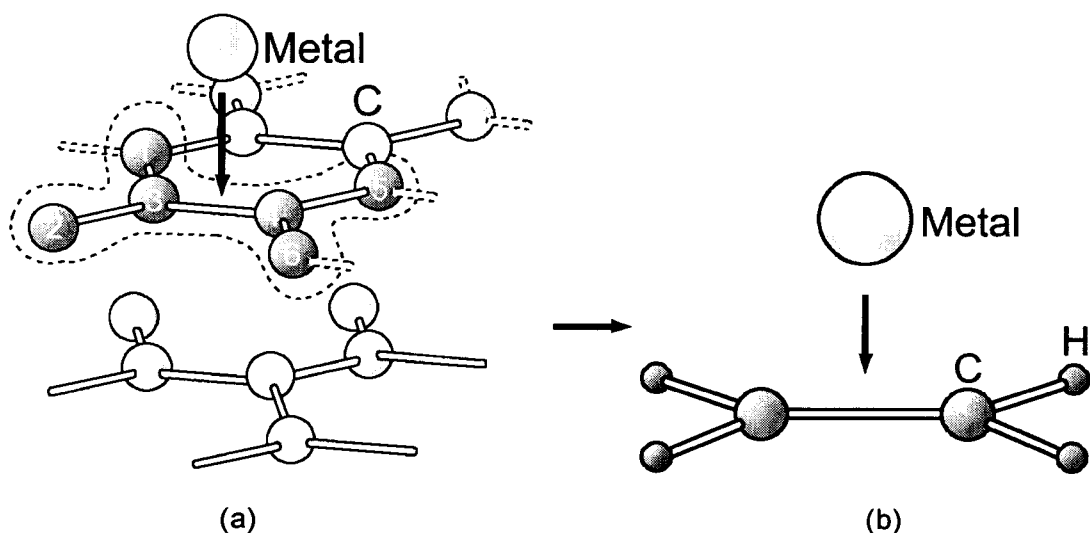


図 6.1 グラファイト表面での金属原子の化学反応(a)と対応する C_2H_4 モデル(b)

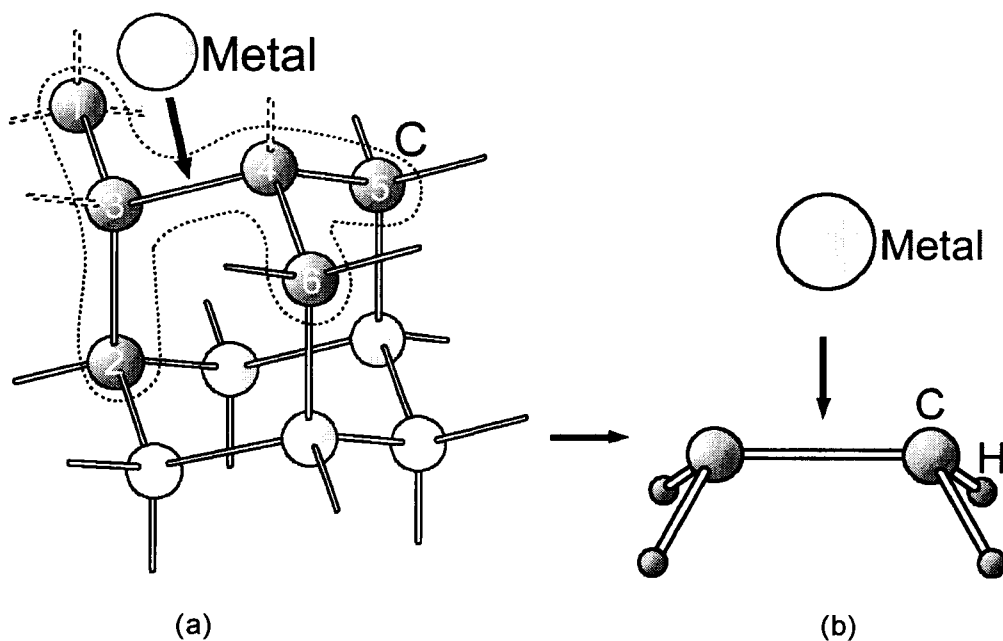


図 6.2 ダイヤモンド表面での金属原子の化学反応(a)と対応する Distorted C_2H_4 モデル(b)

破線で囲まれた部分に相当するモデルと考えることができる。濡れ性実験および原子拡散実験^{3) 4)}との対応について見ると、 C_2H_4 モデルは HOPG 基板表面に対応し、Distorted C_2H_4 モデルはガラス状炭素基板表面に対応すると考えられる。ここで、Distorted C_2H_4 モデルは厳密にはダイヤモンド表面での実験に対応させるべきである。ところが、本研究ではダイヤモンド表面に関する実験を行っていない。ガラス状炭素の内部には sp_2 混成軌道で形成されるグラファイト構造と sp_3 混成軌道で形成されるダイヤモンド構造が混在しており、化学的に活性な表面の不対電子は sp_3 ライクな軌道で構成されている。したがって、本研究では、Distorted C_2H_4 モデルをガラス状炭素基板表面に対応させる。

C_2H_4 モデルの作成においては、C-C 結合間距離を 0.1339nm、C-H 間距離を 0.1087nm、H-C-H の結合角を 121.3° として、開殻軌道数を変化させた計算を行った。この結果、開殻軌道数 0 で最安定状態となった。次に、 C_2H_4 の分子軌道の波動関数等値面を描いて、分子軌道の確認を行った。 C_2H_4 の最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital : HOMO) の波動関数等値面とそれに相当するグラファイトクラスターの HOMO の波動関数等値面を図 6.3 に示す。これらと比較すると、 C_2H_4 とグラファイトクラスターの C_2H_4 に相当する場所の波動関数等値面は相似性があり、このことから C_2H_4 がグラファイトクラスター表面の電子軌道を再現できているといえる。

Distorted C_2H_4 モデルは、エチレン分子の同一平面上にある 4 個の水素原子を鞍馬型に歪めた構造をした仮想分子である。この歪んだ結合は強制的に固定しなければエチレン本来の構造に戻ってしまう。そこで、計算では炭素の結合軸に対し 4 個の水素原子を固定している。Distorted C_2H_4 が水素終端をはずしたダイヤモンド表面の電子状態を再現できるかどうかを確認するため、Distorted C_2H_4 とダイヤモンドクラスターの両分子軌道を調べた。図 6.4 に Distorted C_2H_4 とダイヤモンドクラスターの HOMO の波動関数等値面図を示す。図 6.4 で比較すると、Distorted C_2H_4 とダイヤモンドクラスターの Distorted C_2H_4 に相当する場所の波動関数等値面は相似性がある。このことから Distorted C_2H_4 がダイヤモンドクラスター表面の電子状態を表現できているといえる。

図 6.3 と図 6.4 により、 C_2H_4 と Distorted C_2H_4 両者の分子軌道を比較する。 C_2H_4 の HOMO が上下方向に対称でありコンパクトに収縮しているのに対し、

Distorted C_2H_4 の HOMO は片側方向に大きく広がっていることがわかる. この違いが液体金属原子の p 軌道あるいは d 軌道との相互作用に差をもたらすと考えられる.

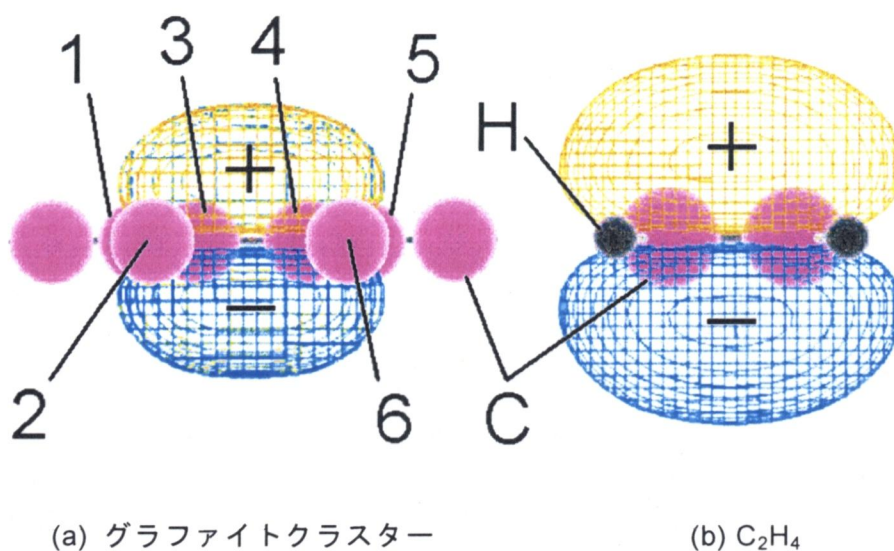


図 6.3 C_2H_4 の最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital : HOMO)の波動関数等値面 (b) とそれに相当するグラファイトクラスターの HOMO (a)

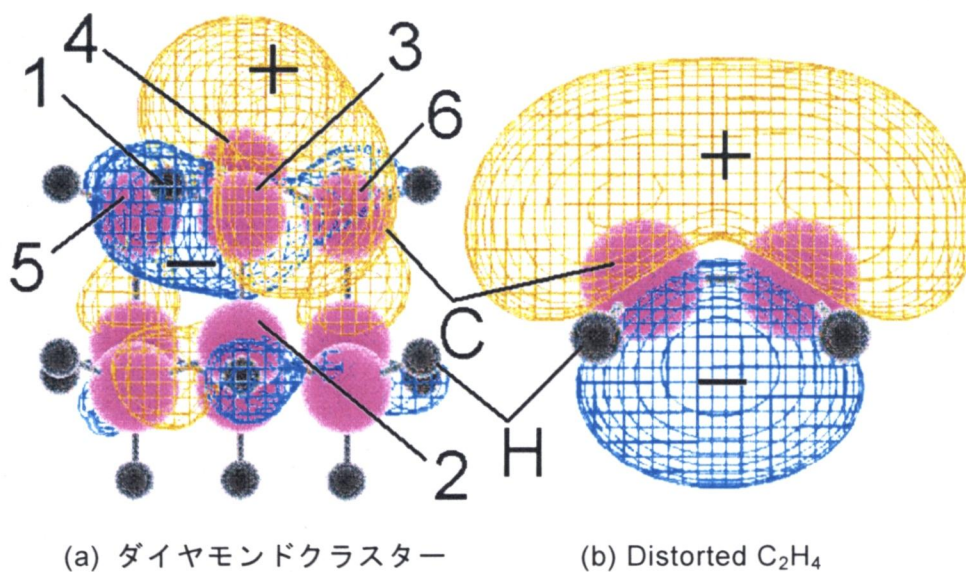


図 6.4 Distorted C_2H_4 の HOMO の波動関数等値面 (b) とそれに相当するダイヤモンドクラスターの HOMO (a)

3. 計 算 方 法

図 6.1 (b) の C_2H_4 -金属原子計算モデルおよび、図 6.2 (b) の Distorted C_2H_4 -金属原子計算モデルにおいて、 C_2H_4 および Distorted C_2H_4 の炭素原子間の結合の垂直二等分線上から Au, Ag, Cu, Al, Fe 原子を近づける計算を行う。

Fe 等の遷移金属の電子状態を正確に計算するためには、可能な限りのスピン配置を想定して計算を行う必要がある。そこで、本研究においては計算プログラムとして、分子軌道計算プログラム AMOSS⁵⁾を使用し、制限開殻ハートリーフック法 (Restricted open-shell Hartree-Fock method ; ROHF) を採用する。

計算手順および方法は第 5 章における二原子分子モデル計算の時と同じである。ここでは概要を述べる。まず、モデルの原子配置、スピン配置を決定し拡張 Hückel 法による初期波動関数を用いて Hartree-Fock 計算を行う。その際、基底関数として Christchansen の Effective core potential (ECP)^{6)~9)}の Gaussian 関数を用いる。遷移金属の計算精度を高めるために Christchansen の ECP で分極関数が導入されていない Cu と Fe については藤永の分極関数を導入する¹⁰⁾。原子配置とスピン配置を変化させて考えられるすべての電子状態を求める。その際にトータルエネルギーをプロットしたものが断熱ポテンシャルである。滑らかな断熱ポテンシャルが得ることができれば、安定準位が求まったと考え、Møller-Plesset 二次摂動法 (MP2) により電子相関エネルギーの補正を行い断熱ポテンシャルを最終決定する。

4. 計 算 結 果

図 6.5 に C_2H_4 -金属原子の断熱ポテンシャル、図 6.6 に Distorted C_2H_4 -金属原子の断熱ポテンシャルを示す。図中の OPEN は ROHF 計算における開殻軌道数で、片方のスピン配置しかもたない電子占有軌道の数を示している。図中にある縦線は最安定状態をとる金属原子の位置を示している。

金属原子が Au, Ag, Cu, Al の場合は金属原子が C_2H_4 , Distorted C_2H_4 のどちらに結合するかで断熱ポテンシャルの形状に違いが見られない。Fe の場合は金属原子が C_2H_4 , Distorted C_2H_4 のどちらに結合するかで、断熱ポテンシャルの形状に違いが見られる。Distorted C_2H_4 -Fe の場合では、Fe 原子が Distorted C_2H_4 に結

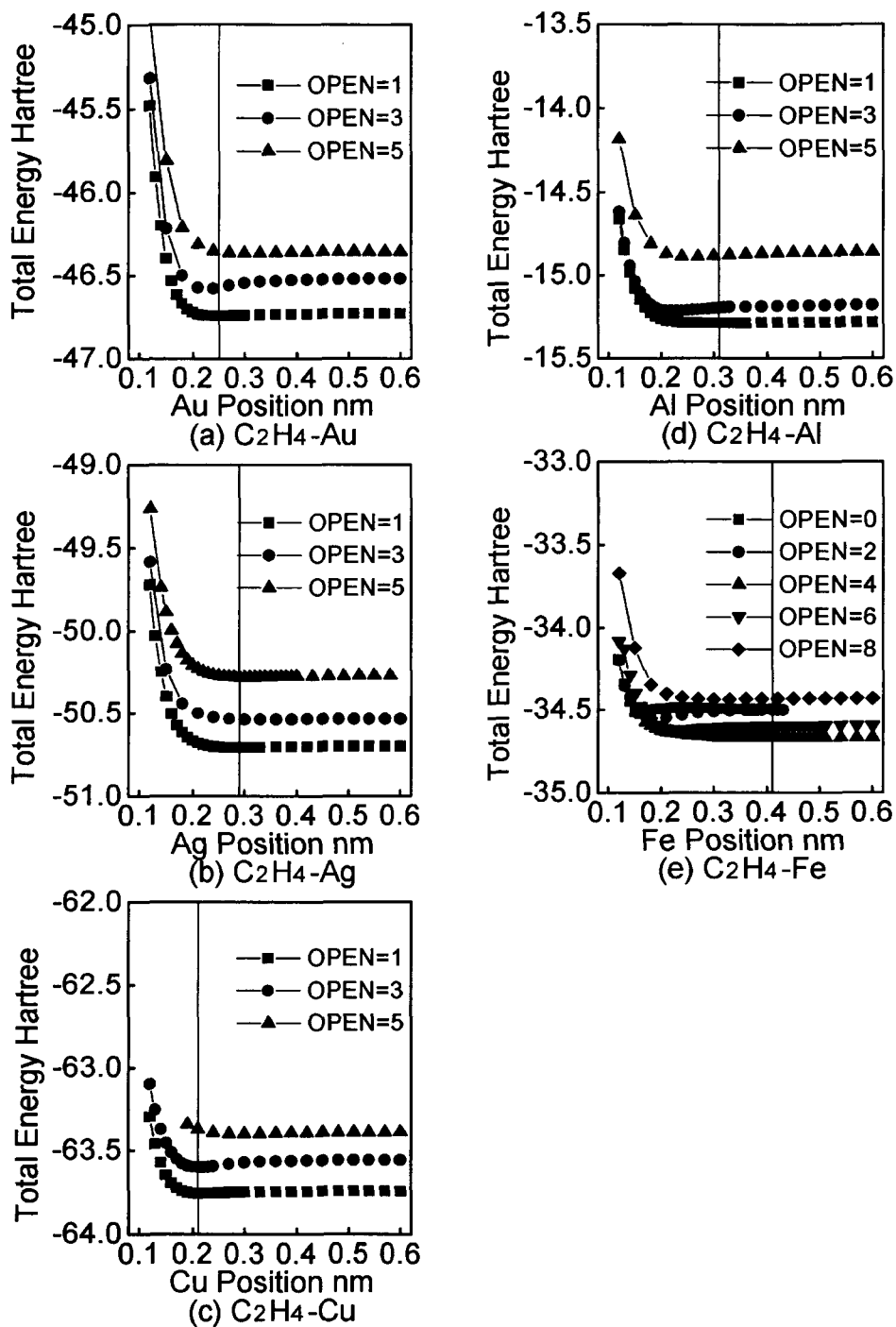


図 6.5 C₂H₄-金属原子の断熱ポテンシャル

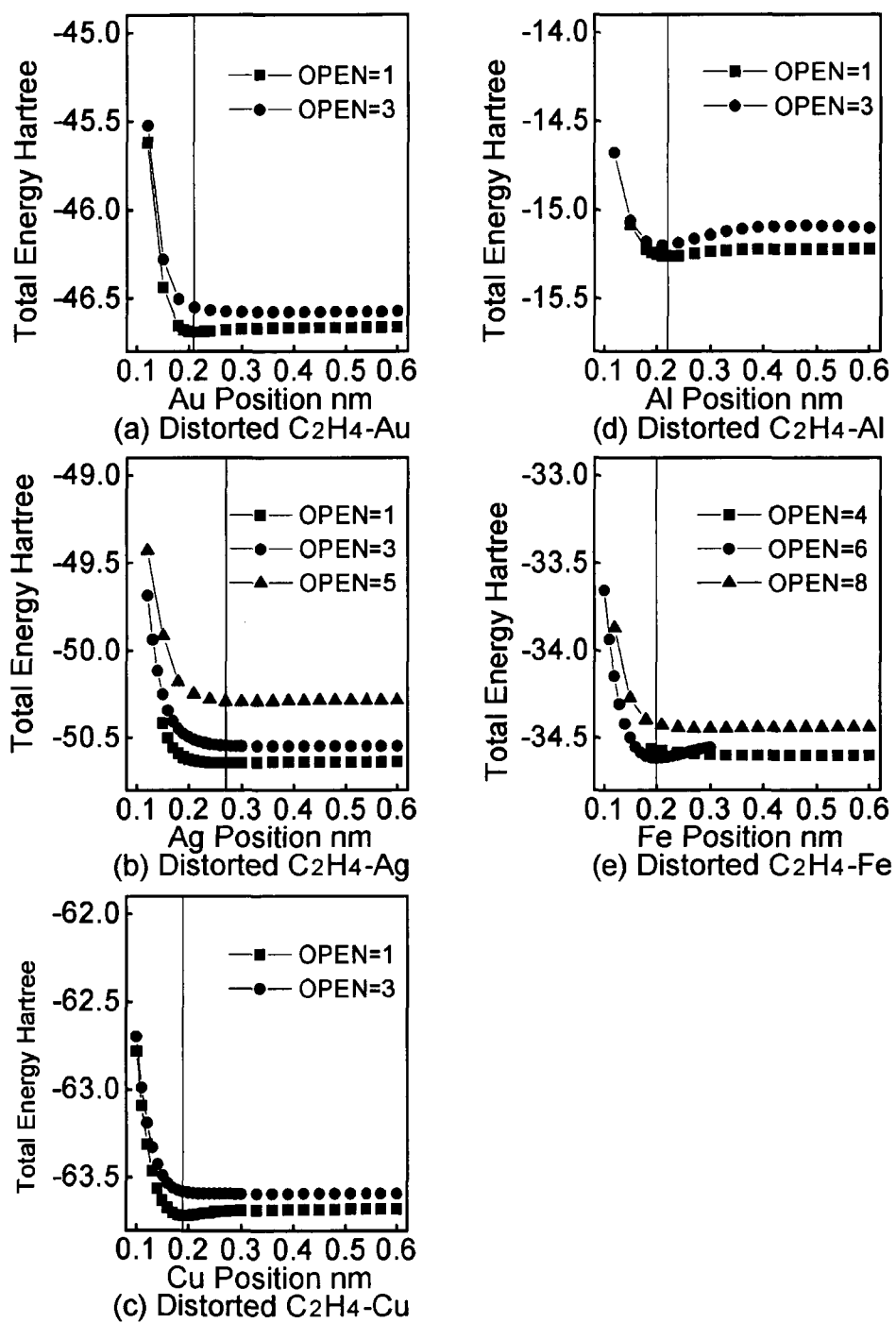


図 6.6 Distorted C₂H₄-金属原子の断熱ポテンシャル

表 6.1 金属原子の結合エネルギーの計算結果および相互作用エネルギーの測定値 γ_{0exp}

Metal adatom	C ₂ H ₄		Distorted C ₂ H ₄	
	Binding Energy Hartree [†]	HOPG γ_{0exp} J/m ²	Binding Energy Hartree [†]	G.C. γ_{0exp} J/m ²
Au	0.0140	0.489	0.0286	0.478
Ag	0.0063	0.532	0.0075	0.605
Cu	0.0136	0.727	0.0352	0.691
Al	0.0054	A.D.	0.0413	A.D.
Fe	0.0016	0.495	0.0117	A.D.

[†]1Hartree = 27.21eV = 4.36×10⁻¹⁸J

A.D.: Atomic diffusion, 原子拡散を意味する.

合する過程で、基底準位が開殻軌道数 4 から 6 の状態へと移行するが、C₂H₄-Fe は、開殻軌道数 4 が常に基底準位であり、Distorted C₂H₄-Fe の場合に見られたスピン配置の変化は見られない。

断熱ポテンシャルから求めた各種金属原子の結合エネルギーの計算結果を表 6.1 に示す。それぞれの結合エネルギーの計算値の右側に濡れ実験による接触角から求めた相互作用エネルギーの測定値を付記する。ただし、表 6.1 中の A.D. は原子拡散を激しく起こす系で、接触角が測定できなかったことを意味する。

結合エネルギーと濡れの相互作用エネルギーを比較してみると、値の定性的な相関は良くない。しかし、第 4 章で述べた、タングステン基板上の測定値 (W-Au 2.20J/m²) や、第 5 章で計算した、タングステンクラスター-Metal adatom 計算の値 (W₅-Au 0.134J/m²) と比較すると濡れ性の悪さを説明するための定性的な相関はとれているといえる。本研究での計算モデルは現実の固体物性値を定量的に正確に再現するためには小さすぎるモデルである。したがって、定量的に厳密に数値を議論することは意味がない。このように小さなモデルで固体表面の濡れ性の定性的な傾向予測を行うことができ、しかも次節で示すような原子拡散の原因が説明できるならば、目的は達成されたと考えて良い。

次節で原子拡散の原因について考察を行うため、図 6.7, 図 6.8 に金属原子の結合距離の違いによるボンドポピュレーションの変化を示す。図中に引いた縦線は、各系において最安定状態となる金属原子の位置をそれぞれ示している。

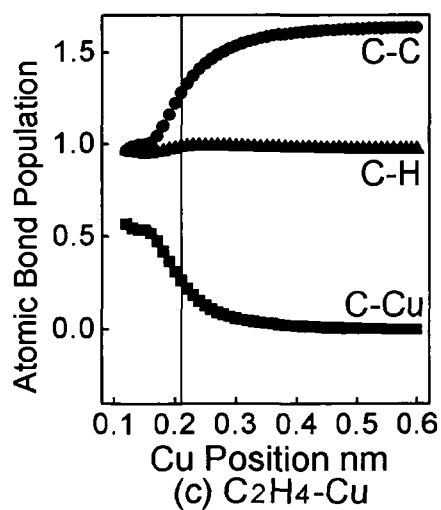
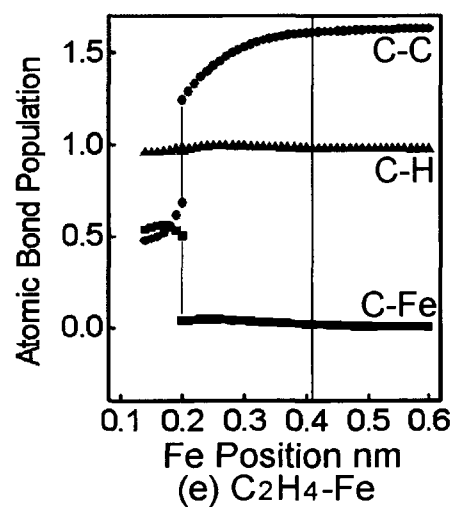
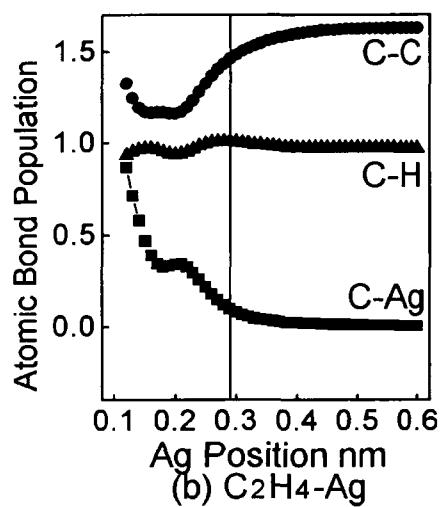
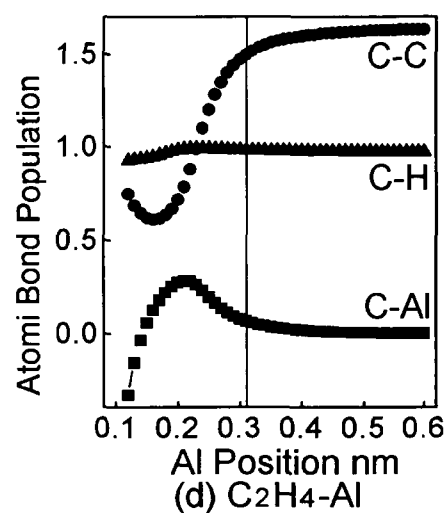
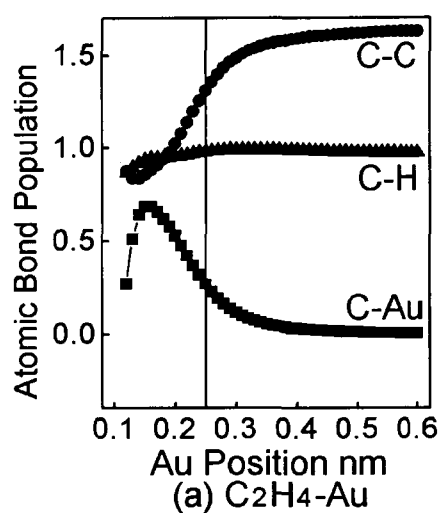


図 6.7 C₂H₄-金属原子のボンドポピュレーション

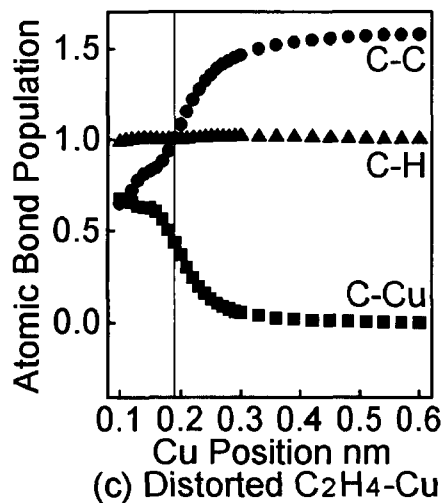
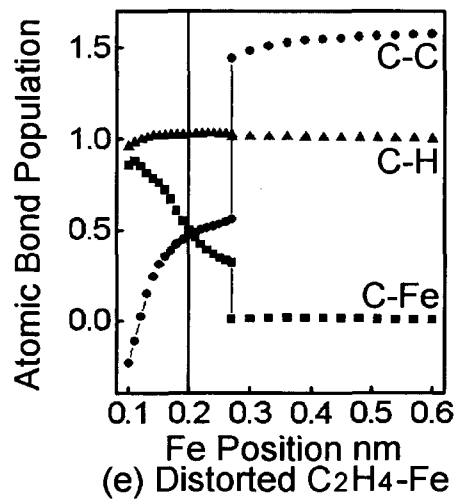
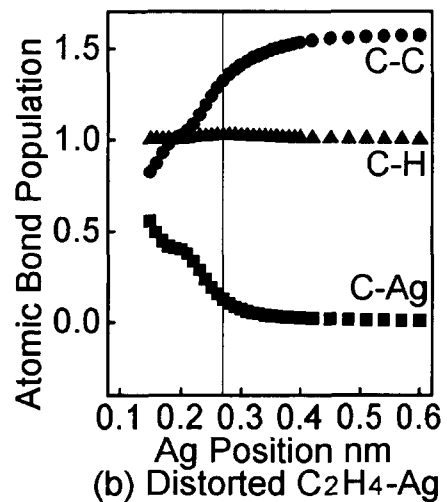
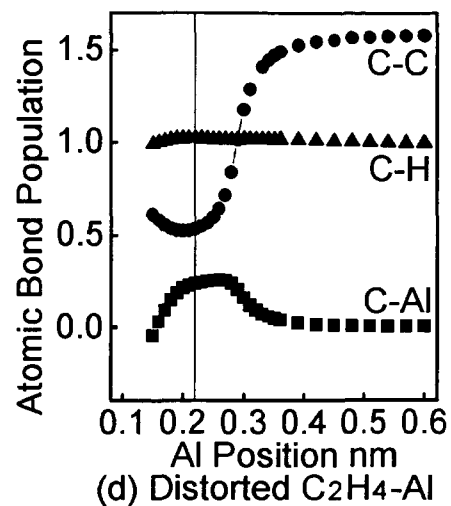
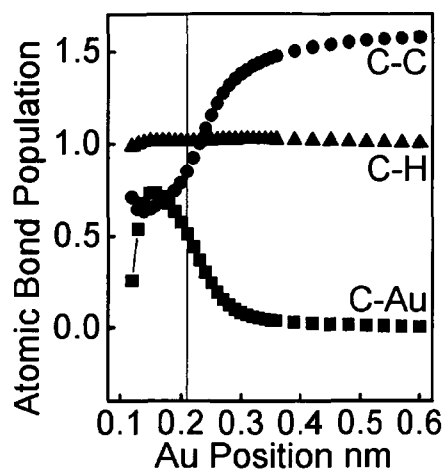
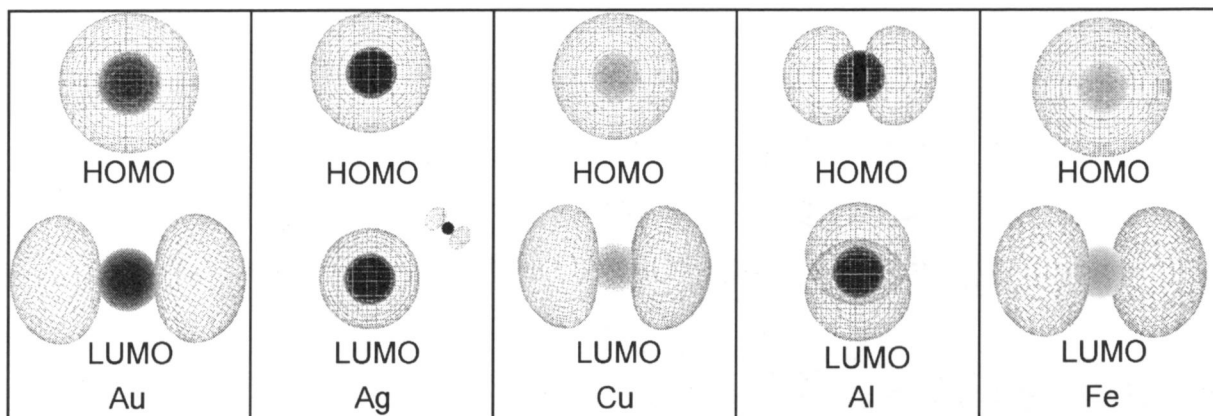


図 6.8 Distorted C₂H₄-金属原子のボンドポピュレーション

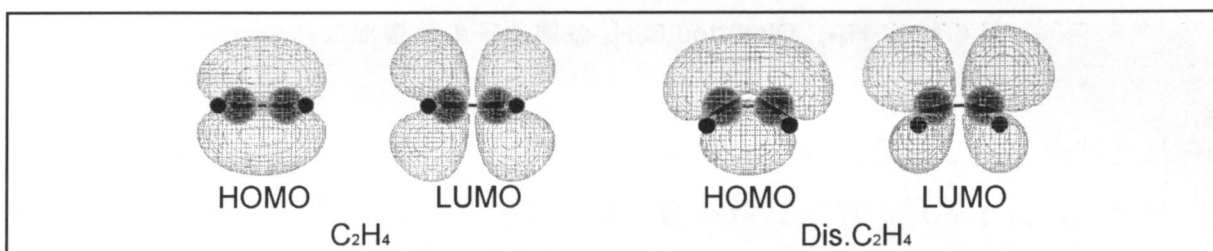
5. 考 察

図 6.7, 図 6.8 において, C-H 結合間のボンドポピュレーションはどの場合も金属原子の位置に関わらずほぼ一定の値である. このことから, 今回の計算モデルでは, 金属原子は C-H 間の結合に対してほとんど影響を与えていないことが分かる. C-C 結合間のボンドポピュレーションの変化について見ると, 実験で原子拡散を起こしにくい系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Fe}$, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$) では, ボンドポピュレーションは滑らかに減少して最安定状態ではまだ減少の途中である. それに対して, 原子拡散を激しく起こす系 (Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Fe) では, 最安定状態よりも離れた結合距離から急激に減少している. つまり, 原子拡散を激しく起こす系では, 金属原子が最安定状態となるまでに, すでに C-C 結合間の結合力が弱くなることがわかる. また, 金属原子が遠方で結合している時と最安定状態にある時でのボンドポピュレーションの変化の割合をみると, $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu, Fe, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu の場合に比べて $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Fe の場合の方がかなり大きくなっており, 原子拡散を激しく起こす系では C-C 結合間の結合力が弱くなっていることがわかる.

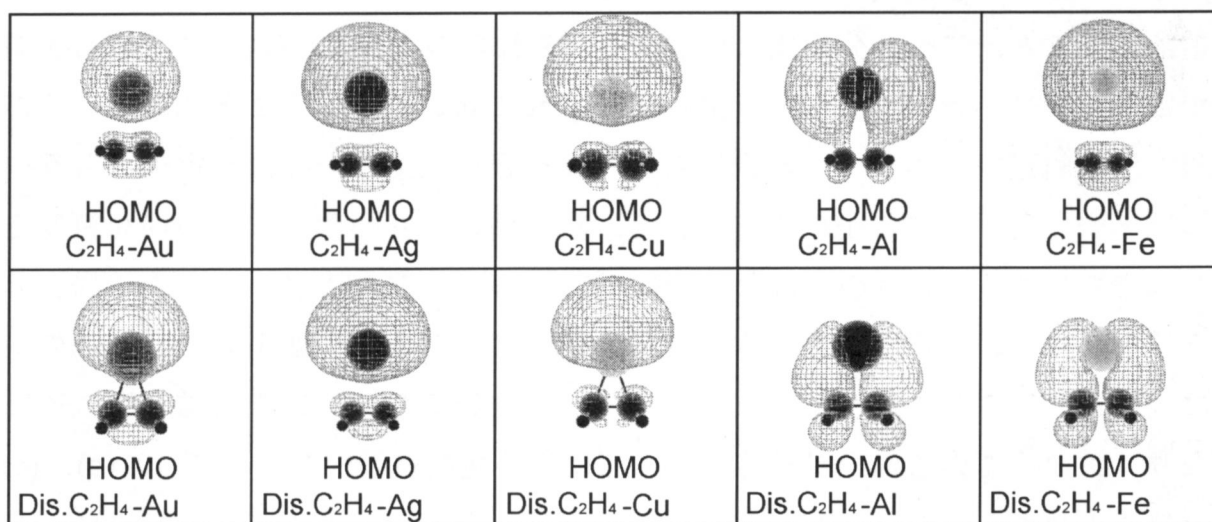
各最安定状態での分子軌道の波動関数等値面を描き, 原子拡散を起こしにくい系と原子拡散を激しく起こす系での結合に関与する軌道の性質の差を調べた. 分子軌道の軌道エネルギーが低いものでは金属原子の違いによる差がなかったが, HOMO および最低空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital: LUMO) については, 原子拡散を起こしにくい系と原子拡散を激しく起こす系の違いがはっきりと現れていた. 図 6.9 に結合前の各要素の HOMO, LUMO と結合後の $\text{C}_2\text{H}_4\text{-金属原子}$, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-金属原子}$ の HOMO を示す. 原子拡散を起こしにくい系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu, Fe, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu) では C-C 結合間に結合性軌道を形成し, C-C 結合と金属原子の間に反結合性軌道を形成する. 一方, 原子拡散を激しく起こす系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Fe) では, C-C 結合と金属原子間で結合性軌道を形成し, C-C 結合間に反結合性軌道を形成する. これらのことから, 原子拡散を行う系では, 金属原子と相互作用をすることによって基板原子間の結合力が弱められることがわかった. 今後は, ダイヤモンドクラスター等の大きなクラスターモデルで同様の計算を行い, 本研究の計算で得



(a) 孤立金属原子の HOMO と LUMO の波動関数等値面



(b) C₂H₄ と Distorted C₂H₄ の HOMO と LUMO の波動関数等値面



(c) 結合後 C₂H₄⁻, Distorted C₂H₄-金属原子の HOMO の波動関数等値面

図 6.9 結合前後のモデル構成要素の波動関数等値面の変化

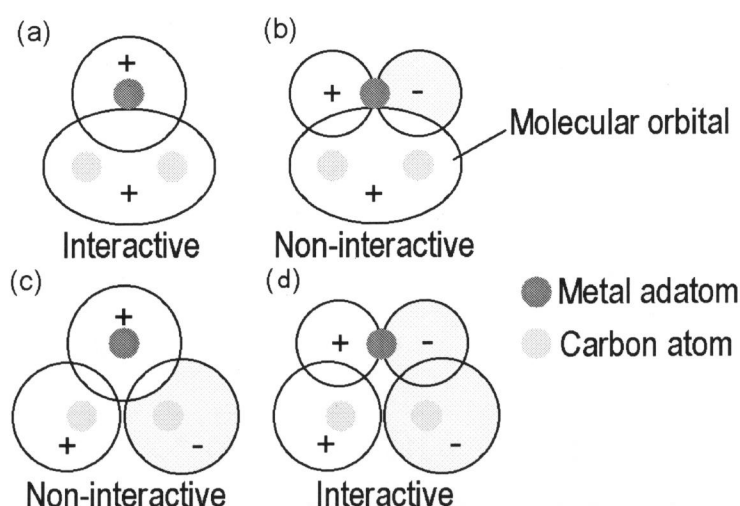


図 6.10 $C_2H_4^-$, Distorted C_2H_4 -金属原子の軌道混成パターン

られた結果と同じ結果を得ることができるのかを確認する必要がある。

最後に、分子軌道が原子拡散を起こしにくい系と原子拡散を激しく起こす系ではっきりと差が出た原因を軌道間の相互作用という観点から考えてみる¹¹⁾。

分子には多数の軌道がある。したがって、分子間の相互作用を厳密に考えるときには様々な軌道間の相互作用を考慮しなければならない。フロンティア軌道論によると、二つの分子間の化学反応はそれらの HOMO もしくは LUMO 間で電子の授受が行われて混成軌道が形成されて起こるということである。その際、混成軌道は二つ生じ（結合性軌道と反結合性軌道）一つは安定化（もう一つは不安定化）して電子に占有される。軌道間の相互作用は、どのような組み合わせでも起こるというのではなく、図 6.10 に示す様に相互作用が起こる場合と全く起こらない場合に分かれる。相互作用が起こる場合、図 6.10 (a), (d) の様に両軌道が同符号の部分でうまく重なり合っているならば安定な結合性軌道となり、重なっている部分が異符号ならば反結合性軌道となる。図 6.10 (b), (c) は符号の異なる部分が同程度重なっている場合であり、この時には互いにうち消しあって相互作用は全く起こらなくなる。図 6.9 に示した C_2H_4 , Distorted C_2H_4 及び金属原子の HOMO, LUMO の形を見てみると、それぞれの組み合わせはすべて図 6.10 の(a)~(d)に当てはまることが分かる。これより相互作用が起こり新たな分子軌道を形成する組み合わせは限られてくる。

表 6.2 C₂H₄, Distorted C₂H₄, 金属原子の基底状態と励起状態のエネルギー差

	Total energy of ground state Hartree [‡]	Total energy of excited state Hartree [‡]	Energy difference Hartree [‡]
Au	-33.34 (6s) ¹ (5d) ¹⁰	-33.17 (6p) ¹ (5d) ¹⁰	0.17
Ag	-37.31 (5s) ¹ (4d) ¹⁰	-37.19 (5p) ¹ (4d) ¹⁰	0.12
Cu	-50.35 (4s) ¹ (3d) ¹⁰	-50.22 (4p) ¹ (3d) ¹⁰	0.13
Al	-1.89 (3s) ² (3p) ¹	-1.89 (3s) ² (3p) ¹	0
Fe	-21.28 (4s) ² (3d) ⁶	-21.20 (4s) ¹ (4p) ¹ (3d) ⁶	0.08
C ₂ H ₄	-13.39	-13.23	0.16
Distorted C ₂ H ₄	-13.33	-13.24	0.09

$$^{\dagger}1\text{Hartree} = 27.21\text{eV} = 4.36 \times 10^{-18}\text{J}$$

以上の事項を念頭に置いた上で、図 6.9 を見ながら HOMO および LUMO 間の相互作用を考えてみる。

ここで、結合前の HOMO と LUMO のエネルギー差の情報が必要であるので、計算して表 6.2 に示しておく。軌道エネルギーについて考える時に問題になるのは、セルフコンシステントフィールド(SCF)計算での空軌道の近似である。つまり、計算で求まる LUMO は virtual orbital であり、軌道エネルギーの値をそのまま使えない。LUMO の軌道エネルギーを求めるには、配置間相互作用を考慮した CI 法(Configuration interaction 法)で計算を行うべきである。しかし、これらは多大な計算時間を必要とすることと、AMOSS では計算できないことから、本研究では次の様な方法で HOMO と LUMO のエネルギー差の算出を行う。表 6.2 に示した様に基底状態の時の HOMO にある 1 個の電子を LUMO へ再配置して SCF 計算を行い、HOMO から LUMO へ励起した状態の Total Energy を求め、基底状態と励起状態とのエネルギー差を調べる。ただし、この方法は近似が粗く、求まったエネルギー差は定性的に評価しなければならない。

(1) 金属原子が Au, Ag, Cu の場合

これらの系ではすべて金属原子の価電子は 1 個で s 軌道が HOMO となっている。そして LUMO は p 軌道である。これと C₂H₄ (あるいは Distorted C₂H₄) の HOMO, LUMO との相互作用を考える。これらの中で電子の授受が行われる可能性がある場合は図 6.10 より、金属原子の HOMO である s 軌道と C₂H₄, Distorted

C₂H₄ の HOMO の組み合わせと、それぞれの LUMO どうしの組み合わせの二通りである。しかしながら、LUMO どうしの混成によって生ずる軌道はもともとの LUMO のエネルギーが非常に高い（表 6.2 参照）ために安定化しても電子が入ることはない。したがって、混成は両者の HOMO どうしによって起こる。図 6.9 を見ると金属原子の *s* 軌道と C₂H₄（あるいは Distorted C₂H₄）の HOMO が混成した反結合性軌道の HOMO が形成されている。当然、結合性軌道は安定化して HOMO よりはるかに下の準位となっていることは確認している。このように混成後に結合性軌道と反結合性軌道がともに電子に占有された場合、トータルエネルギーの変化量は少なく結合エネルギーは小さくなる。

結果として、結合前の C₂H₄（あるいは Distorted C₂H₄）の LUMO が軌道混成に関わることはなく、結合エネルギーが小さくなる。したがって、対応する実験結果として Au, Ag, Cu は HOPG 基板およびガラス状炭素基板の両者と原子拡散せず、濡れ性も悪く（相互作用エネルギーが小さく）なる。

(2) 金属原子が Al の場合

Al 原子の価電子は 3 個で *s* 軌道に 2 個、*p* 軌道に 1 個電子があり、*p* 軌道が HOMO となっている。LUMO も同じ *p* 軌道である。これと C₂H₄（あるいは Distorted C₂H₄）の HOMO, LUMO との相互作用を考える。これらの中で電子の授受が行われる可能性がある場合は図 6.10 より、金属原子の HOMO である *p* 軌道と C₂H₄, Distorted C₂H₄ の LUMO の組み合わせのみである。この場合の混成して形成される軌道は C-C 間については反結合性軌道となる。また相互作用の片側が LUMO であるため、混成して形成される二つの軌道のうち安定側の軌道に電子が入り、HOMO となる。その結果、金属原子と C₂H₄（あるいは Distorted C₂H₄）の結合エネルギーは(1)に比べて大きくなると考えられるが、C-C 間については反結合性軌道のため C-C 間のボンドポピュレーションの値が小さくなる。

結果として、Al 原子が C₂H₄（あるいは Distorted C₂H₄）の C-C 間結合を切断することになり、対応する実験結果として、Al は HOPG 基板およびガラス状炭素基板の両者と原子拡散すると考えられる。

(3) 金属原子が Fe の場合

Fe 原子の価電子は 8 個で s 軌道に 2 個、 d 軌道に 6 個電子があり、 s 軌道が HOMO となっている。そして LUMO は p 軌道である。これと C_2H_4 （あるいは Distorted C_2H_4 ）の HOMO, LUMO との相互作用を考える。相互作用の可能性は (1) の場合と同じで、Fe の HOMO である s 軌道と C_2H_4 , Distorted C_2H_4 の HOMO の組み合わせと、それぞれの LUMO どうしの組み合わせの二通りである。(1) と違うのは Fe の HOMO である s 軌道が閉殻であることと、表 6.2 より Fe の LUMO が Au, Ag, Cu ほど高いエネルギーを持たないことである。結果として電子の授受は、Fe の HOMO (s 軌道) と C_2H_4 （あるいは Distorted C_2H_4 ）の HOMO の混成と Fe の LUMO (p 軌道) と C_2H_4 （あるいは Distorted C_2H_4 ）の LUMO の混成が起こりうる。どちらの混成が起こるかは、混成が生じ電子が配置されたときのトータルエネルギーで決まる。計算結果によると開殻軌道数 4 の場合が前者、開殻軌道数 6 の場合が後者となっている。後者の軌道混成が起こったとき C_2H_4 では混成前の C_2H_4 の LUMO の空間的広がりが小さいため、近距離で LUMO どうしが混成しなければエネルギーの安定化が起こらず他の軌道どうしの反発が起こって、前者の方が結果的にトータルエネルギーが低くなってしまふ。Distorted C_2H_4 では混成前の Distorted C_2H_4 の LUMO の空間的広がりが大きく、 C_2H_4 に比べて遠い距離で LUMO 同士の混成軌道のエネルギーの安定化が起こる。その結果、開殻軌道数 6 の電子配置の方がトータルエネルギーが低くなる。

結果として、Fe 原子は C_2H_4 の C-C 間結合は切断せず、Distorted C_2H_4 の C-C 間結合は切断することになる。このことから、対応する実験結果、つまり、Fe は HOPG とは原子拡散せず、ガラス状炭素とは原子拡散するという結果が説明できる。

ただし C_2H_4 （あるいは Distorted C_2H_4 ）の HOMO には 2 個電子が入っていて閉殻となっており、(1)(2)(3) に示した電子の授受が行われるためには必ず価電子の励起が必要である。

6. 結 言

炭素系基板表面の電子状態をエチレンモデルで再現し、非経験的分子軌道計算によって、液体金属原子との化学結合を分析し、基板と液体金属の原子拡散現象の原因を調べた。エチレンモデルの炭素原子間の結合状態に注目して、エチレンモデルと金属原子間の断熱ポテンシャルおよびボンドポピュレーションを計算し、濡れの実験結果と比較検討を行った。本研究で得られた結論を要約すると以下のようになる。

1. 原子拡散を激しく起こす系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Fe) では、C-C 結合間が反結合性の HOMO 軌道を形成する。その結果、系の最安定状態で C-C 結合間のボンドポピュレーションの値が低下する。
2. 原子拡散を起こしにくい系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu, Fe, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu) では、C-C 結合間が結合性の HOMO 結合を形成する。その結果、系の最安定状態で C-C 結合間のボンドポピュレーションの値は低下しない。
3. 濡れにおける液体金属と炭素系基板との界面原子拡散の主要因は、液体金属原子の p 軌道または d 軌道といった方向性の強い軌道と基板原子間の反結合性軌道との混成によって生じる軌道が電子に占有され、基板原子間結合が弱まることである。
4. 系を構成する要素（原子、分子）のフロンティア軌道の等値面と励起エネルギーがわかれば、フロンティア軌道論に基づいて軌道間の相互作用を予想できる。

参 考 文 献

- 1) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,後藤英和,遠藤勝義,広瀬喜久治,森勇藏: 炭素系基板への金属原子拡散過程の分子軌道論的解明, 精密工学会誌, 投稿中。
- 2) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,後藤英和,遠藤勝義,広瀬喜久治,森勇藏: 固体表面での濡れ性制御に関する研究 (第 2 報), 1997 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (1997) 425.
- 3) 豊田洋通,井出徹,八木秀次,森勇藏,広瀬喜久治: 超高真空中での液体金属の濡れ性測定と評価, 精密工学会誌, **64**, 5 (1998) 753.

- 4) H.Toyota, T.Ide, H.Yagi, H.Goto, K.Endo, K.Hirose and Y.Mori: Wettability and atomic diffusibility of liquid metals on solid surfaces, Precision science and technology for perfect surfaces, JSPE publication series, **3** (1999) 983.
- 5) 分子・材料設計支援システム AMOSS 利用の手引<分子軌道計算編>, 日本電気株式会社, (1995) 165.
- 6) Luis Fernandez Pacios and P.A.Christiansen: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.I. Li through Al, J. Chem. Phys., **82**, (1985) 2664.
- 7) M.M. Hurley, Luis Fernandez Pacios, P.A.Christiansen, R.B.Ross and W.C.Ermiler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.II. K through Kr, J. Chem. Phys., **84**, (1986) 6840.
- 8) L.A.Lajohn, P.A.Christiansen, R.B.Ross, T.Atashroo and W.C.Ermiler: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators.III. Rb through Xe, J. Chem. Phys., **87**, (1987) 2812.
- 9) R.B.Ross, J.M.Powers, T.Atashroo, W.C.Ermiler, L.A.Lajohn and P.A.Christiansen: Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. IV. Cs through Rn, J. Chem. Phys., **93** (1990) 6654.
- 10) S.Huzinaga: Gaussian basis sets for molecular calculations, elsevier (1984).
- 11) 藤本 博, 山辺信一, 稲垣都士: 有機反応と軌道概念, 科学同人, (1986).

第 7 章 総 括

濡れとは、一般に水などの液体が固体の表面を覆う現象であり、水の濡れで代表されるように、日常生活や自然界で身近に観察される。液体の濡れは、液体と固体の接触界面に働く原子間あるいは分子間の結合力、いわゆる表面間の相互作用力が原因で生ずると考えられる。この相互作用力は固体表面の接触においても働くので、液体がその形状を自在に変えるということを除けば広義には液体－固体間の濡れと二固体間の接触は同じ現象と考えて良い。このように概念を拡張すれば、濡れは生活に身近であると同時に工業的にも重要な現象である。たとえば、電子デバイスなどの機能性薄膜の作製時においては、基板と膜との界面での密着性やオーミック性が問題となる。また、複合材料におけるマトリクスとフィラーの密着性や反応性も同等の問題である。このような界面が関与する問題は、すべて界面での原子間結合の問題、つまり濡れ性の問題と考えることができる。濡れを総括的かつ理論的に解明して制御できれば、薄膜の密着、液体の濡れといった限られた現象にとどまらず、摩擦、摩耗、分子吸着、微粒子の分散などの固体表面・界面の性質が影響する現象の制御も、固体表面における原子間相互作用の制御として可能になる。

濡れはあまりにも身近な現象であるために、これまで工業的分野では、経験的に濡れやすい、あるいは濡れにくいというような不確定な尺度で評価されてきた。学問的には、界面での原子間の化学結合に注目した濡れの研究はほとんどされておらず、系の自由エネルギー変化に注目した熱力学的なエネルギー論が主であった。つまり、濡れの拡張現象のマクロな形態によって、付着濡れ、浸せき濡れ、拡張濡れという三つの形態に分類したうえで、付着のエネルギー（本研究では相互作用エネルギー）によって整理するという手法がほとんどであった。しかし、工業的に重要なことは、界面で起こる化学結合の強度や原子拡散の現象に注目した濡れ性の評価であり、原子論的手法を用いた濡れの研究が不可欠である。

濡れの問題を統一的に理解し、制御を行っていくためには、原子レベルでの

異種原子間の反応・結合・拡散の解析が不可欠であり、さらに原子レベルでの解析に見合った清浄表面での実験が必要である。このような立場で濡れを実験的に解明した研究はこれまでほとんど無い。一方、電子論を用いた理論的な濡れの解析としては直接的には例が無いが、濡れに関係が深い研究としては、金属表面・界面における化学反応を非経験的分子軌道計算を用いて理論的に解析する研究が1980年頃から行われている。しかしながら、電子論を用いた濡れの研究へのアプローチは現在でもほとんど無い。液体金属の濡れの解明においては p 軌道や d 軌道の結合の異方性の効果が大きく影響することは明らかであり、非経験的分子軌道計算手法を用いた濡れの界面での原子間結合の特性を解明して濡れ性や原子拡散を予測できるようにすることが急務である。

本研究は、濡れ性および原子拡散を原子論的な立場から実験的に正しく評価するとともに、電子論を用いて理論的に解明することを目的とした。濡れは、接触二物質の界面における原子間の化学的結合状態に非常に敏感なものである。本研究では、超高真空中に予備排気した後の高純度 Ar 雰囲気中において、高純度の液体金属材料に Ar^+ スパッタクリーニングを施しながら行う濡れの実験方法を提案した。さらに、従来から濡れの見安とされてきた接触角を原子論的に解釈し直して、濡れの先端部分の微小領域に着目した接触角の評価方法を確立した。その結果、材料の酸化による影響を極力取り除いた信頼性の高い接触角の測定値を得た。接触角の値から見積もられる相互作用エネルギー（付着の仕事）および接触界面における原子拡散現象を定性的に評価するために、経験的パラメータを用いない非経験的分子軌道計算（Hartree-Fock 法）により、濡れに関わる界面原子の電子状態を求めて検討を行った。その結果、液体金属の濡れ性の主要因が濡れの界面における原子間相互作用力であり、液体金属と基板の原子拡散性の主要因が、液体金属原子の方向性軌道と基板の反結合性軌道との混成および安定化であることが明らかになり、工業における濡れの現象の制御への道標を得た。

本研究を通観して、その主要な事項について概要を述べると以下のようなになる。

第1章では、濡れに関する研究の歴史とその評価を行い、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、固体表面上の濡れを原子・電子論的な立場で研究する上での理論的な基礎を述べた。まず、濡れを客観的に評価するために、これまで見かけ上のマクロスコピックな形態で整理されていた濡れ概念を、原子論的に再考察し、実験による評価に必要な濡れの接触角関係式 (Young の式) を導出した。従来から用いられてきた Young の式が原子に働く力の釣り合いで説明できた。次に、固体表面上の濡れを理論的に明らかにするために、必要な任意の異種原子間の化学結合に基づく電子状態を、非経験的分子軌道計算手法である Hartree-Fock 法を用いて理論的に解析する方法について説明した。そして、非経験的分子軌道計算プログラム AMOSS (Ab-initio Molecular Orbital System for Supercomputers) を用いて分子軌道計算モデルの最安定状態を求めるための手順について説明した。また、液体金属と固体の接触界面における原子拡散現象を考察するために必要な原子間の共有結合の強さを定性的に評価することができる Mulliken のポピュレーション解析法について説明した。これらの計算手法により濡れの界面での原子間結合の特性を解明して濡れ性や原子拡散を予測できるようになった。

第3章では、液体金属の清浄な固体表面に対する接触角の測定方法と濡れ性および原子拡散の評価方法について検討を行った。まず、第2章で導かれた Young の式と接触系における表面・界面エネルギーの関係式から濡れ性の定量的評価に必要な Young-Dupré の式を導き、原子論的に Young-Dupré の式を用いて濡れ性を評価できることを示した。次に、相互作用エネルギー評価値を Young-Dupré の式を用いて得るときに必要な液体金属の表面エネルギー測定値について、過去の実験例を調査し系統的に整理し、清浄環境下において信頼して使用できる値を推定した。さらに、固体表面上の液体金属の濡れ性を実験的に評価するにあたり、接触角測定値に影響を与える因子について考察した。具体的には、測定の雰囲気の真空度、液体金属液滴にかかる重力、液体金属の蒸気圧、基板および液体金属の酸化の各影響について述べた。最後に、上記の影響を極力抑えた濡れ性の実験装置と実験方法について説明した。ここでは、超高真空に予備排気した後の高純度 Ar 雰囲気中において、高純度の液体金属材料に Ar⁺スパッタクリーニングを施しながら、濡れ性実験を行う方法を提案し、濡れの先端部分の微小領域に着目した接触角の評価方法について述べた。以上

の検討により、信頼性の高い濡れ性の実験的評価方法が確立された。

第4章では、第3章で導かれた濡れ性の実験的評価方法により、液体金属の清浄な固体表面に対する接触角の測定と濡れ性および原子拡散の評価を行った。まず、実験により Ar^+ スパッタクリーニングによる試料の清浄化とサブミクロンオーダーの分解能での濡れの先端の接触角形成部分の観察が測定のための必要条件であることを示した。次に、清浄化を施した金属間の接触角が低減し濡れ性が良くなることを示した。特に、Ag on W の場合は効果が顕著であり、従来の知見に反して良く濡れることを明らかにした。さらに、液体金属と基板の原子拡散の実験的評価を行った。液体 Au, Ag, Cu がタングステン基板、HOPG 基板およびガラス状炭素基板に対して原子拡散しないことを示し、液体 Al がいずれの基板に対しても激しく原子拡散することを示した。そして、液体 Fe がタングステン基板およびガラス状炭素基板に対して激しく原子拡散を起こすが、HOPG 基板に対しては原子拡散を起こさず、基板の結晶構造に対して選択性を持つことを明らかにした。このことは、基板表面において遷移金属元素特有の化学反応が原子拡散を支配している可能性を示唆するとともに、従来の常識と異なる新たな知見である。

第5章では、濡れのモデルとして二原子分子およびクラスターの両モデルを取り上げ、非経験的分子軌道計算によって、二物質間の濡れの界面における原子間の結合エネルギーを計算し、濡れの実験から求められた相互作用エネルギーの測定値との相関について検討を行った。その結果、濡れ性がクラスターモデルの付着原子の結合エネルギーによって定性的に評価できることが明らかとなった。二原子モデルの計算においては、分子軌道の解析を行い、濡れの実験における原子拡散現象との比較検討を行った。原子拡散を激しくする系 (W-Al, Fe の場合) では、 p 軌道または d 軌道による結合が生じ、原子拡散をし難い系 (W-Au, Ag, Cu の場合) では、 s 軌道による結合のみ生じ、 p 軌道や d 軌道などの方向性軌道による結合は生じないことが明らかとなった。このことから、液体金属と基板間の原子拡散の主要因が、液体金属の方向性軌道の結合による基板原子間結合の切断であることが示唆された。

第6章では、炭素系基板表面の電子状態をエチレンモデルで再現し、非経験的分子軌道計算によって、液体金属原子との化学結合を分析し、基板と液体金

属の原子拡散現象の原因を調べた。エチレンモデルの炭素原子間の結合状態に注目して、エチレンモデルと金属原子間の断熱ポテンシャルおよびボンドポピュレーションを計算し、第4章の原子拡散の実験結果と比較検討を行った。その結果、原子拡散を激しく起こす系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Al}$, Fe) では、C-C 結合間が反結合性の HOMO を形成し、系の最安定状態で C-C 結合間のボンドポピュレーションの値が低下することが明らかとなった。また、原子拡散を起こしにくい系 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu, Fe, Distorted $\text{C}_2\text{H}_4\text{-Au}$, Ag, Cu) では、C-C 結合間が結合性の HOMO を形成し、系の最安定状態で C-C 結合間のボンドポピュレーションの値が低下しないことがわかった。さらに、濡れにおける液体金属と炭素系基板との界面原子拡散の主要因が、液体金属原子の p 軌道または d 軌道といった方向性の強い軌道と基板原子間の反結合性軌道との混成軌道が生じ、その軌道が電子に占有されて、基板原子間の結合が弱まることであることが判明した。これらのことから、系を構成する要素（原子、分子）のフロンティア軌道の等値面と励起エネルギーがわかれば、フロンティア軌道論に基づいて軌道間の相互作用を予想できることを示した。

謝 辞

本研究を遂行するに当たり，終始御指導，御鞭撻を賜りました大阪大学大学院工学研究科 森 勇藏教授に深甚の謝意を表すとともに，有益なご教授を賜りました大阪大学大学院工学研究科 広瀬喜久治教授に厚く御礼申し上げます。

本論文を完成するにあたり，有益な御教示を賜りました大阪大学大学院工学研究科 青野正和教授，梅野正隆教授，片岡俊彦教授，森田瑞穂教授，芳井熊安教授に厚く感謝の意を表します。

本論文は平成元年度から平成 11 年度までの 11 年間にわたって，愛媛大学工学部機械工学科特殊加工学分野において行った研究の成果をまとめたものである。この研究の間，終始温かい御指導を賜りました愛媛大学工学部 井出 徹教授に謹んで深く感謝の意を表します。

本研究の進行の過程で，終始適切な御指導，御助言をいただきました大阪大学大学院工学研究科 遠藤勝義助教授，杉山和久助教授，後藤英和助教授，山内和人助教授，愛媛大学工学部 八木秀次助教授，大阪大学大学院工学研究科 稲垣耕司助手に心よりお礼を申し上げます。

本研究の分子軌道計算を進めるにあたり，計算手法の検討において終始懇切な御指導をいただきました日本電気株式会社基礎研究所 高田俊和主管研究員に心よりお礼を申し上げます。濡れ性実験装置の設計および製作におきまして，多大なご協力をいただきました帝人製機株式会社 松岡宏和氏，池内孝志氏に深く感謝の意を表します。また，濡れ性実験における炭素試料の御提供と炭素材料に関する有益な御議論をしていただきました東洋炭素株式会社技術開発センター 東城哲朗氏，合田信介氏に心より感謝いたします。ならびに，走査型オージェ電子分光分析装置による元素分析を親身に御指導していただきました愛媛大学工学部機能材料工学科 定岡芳彦教授，青野宏通講師に厚く御礼申し上げます。さらに，貴重な研究資料のご提供と関連学術分野に関する御議論をしていただきました大阪大学大学院工学研究科 飯田孝道教授，愛媛大学工学部 水上 紘一教授，荻山博之教授に心から感謝の意を表します。

最後に、本研究の実施に多大なるご協力をいただきました大阪大学大学院工学研究科 竹内昭博氏，垣内弘章助手，山村和也助手，佐野泰久助手をはじめとする精密科学専攻の諸氏に深く感謝の意を表します．さらに，濡れ性の測定実験あるいは分子軌道計算にご尽力いただきました，愛媛大学工学部機械工学科 土居正典氏，愛媛大学大学院修了生の 阿部幹夫氏，高橋直也氏，正岡慎司氏，細谷知希氏，岡秀幸氏，永易卓也氏，上津一恭氏，藤井善之氏，愛媛大学卒業生の 増田朋之氏，田中 敏氏，仁科広志氏，榊元一憲氏，宮本 玲氏，上岡隆治氏，谷口貴基氏，利武能照氏，花岡広幸氏，秋吉慶洋氏，越智亮次氏，多田淳史氏，細谷大吾氏，大学院生の 越智貴則氏をはじめとする特殊加工学分野の関係諸氏に心から感謝いたします．