

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	<a href="https://doi.org/10.11501/3172726">https://doi.org/10.11501/3172726</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	とよ 豊 た 田 ひろ 洋 かつ 通
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 5 5 9 4 号
学位授与年月日	平成12年4月27日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学位論文名	固体表面上の液体金属の濡れに関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 森 勇蔵
	(副査) 教授 広瀬喜久治 教授 梅野 正隆 教授 芳井 熊安 助教授 遠藤 勝義

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、液体金属の濡れを清浄雰囲気下で再現性良く測定する方法を開発し、それにより濡れ性と原子拡散の現象をそれぞれ実験的に解明するとともに、濡れの物理現象を電子論的立場から理論的に解析した研究成果をまとめたものである。

第1章では、濡れに関する過去の研究を通観して、本研究の目的および意義を述べている。

第2章では、固体表面上の液体金属の濡れを原子・電子論的立場で研究する上での基礎的な理論について記述している。まず、原子論に基づく濡れ概念を説明し、次に固体表面上の濡れに関する化学結合状態を解析するための非経験的分子軌道計算手法について述べている。

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している。これにより、接触角測定による濡れ性の信頼性の高い実験的評価方法を提案している。

第4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に基づく濡れ性および原子拡散の評価を行っている。Ar イオンスパッタクリーニングによる試料の清浄化と接触角形成部分のサブミクロンオーダーの空間分解能による観察が接触角測定のための必要条件であることを明らかにしている。また、液体金属の原子拡散が基板の結晶性に依存することを明らかにし、液体の Fe が highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) (0001) 面に対して原子拡散しないという新たな知見を得ている。

第5章では、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、濡れの実験から求まる相互作用エネルギーの測定値との相関について検討している。その結果、相互作用エネルギー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明らかにしている。

第6章では、非経験的分子軌道計算によって、液体金属原子と炭素系基板表面の化学結合を解析し、基板と液体金属の原子拡散現象の原因を調べている。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の反結合性軌道間の混成軌道が被占軌道となって、基板原子間の結合が弱まること、液体金属と炭素系基板との界面原子拡散の主要因であるということを明らかにしている。

第7章では、本研究を総括し、得られた成果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

濡れは、二物質の接触界面で発生する原子間相互作用力が原因となる物理現象であり、本現象の解明は学術的・工業的に非常に重要である。本論文は、液体金属が濡れる場合に生じる濡れ性および原子拡散の現象を解明することを目的として、濡れ性および原子拡散を信頼性の高い方法で測定するとともに、非経験的分子軌道計算を用いた液体金属と基板の相互作用の理論的解析を行っている。本論文の主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 超高真空に排気後の清浄容器中で Ar イオンビームスパッタリングを常時行いながら、液体金属を基板表面に付着させることで、基板表面への不純物吸着の影響を受けずに接触角を測定する実験方法を提案している。また、サブミクロンオーダーの空間分解能で接触角形成部を観察することにより、液体金属の表面拡散が接触角に及ぼす影響を考慮して接触角を測定している。さらに、W 基板上の液体金属 (Au, Ag, Cu) の接触角の測定から、本実験の有効性を明らかにしている。
- (2) 種々の材料の組み合わせで濡れ性および原子拡散を測定し、従来の結果に反する新たな知見を得ている。まず、W 基板上の液体金属 (Au, Ag, Cu) の接触角は小さく濡れ性が良いことを示している。特に、Ag の場合は Ar イオンスパッタリングによる清浄化の効果が顕著であり、従来の実験結果に反して良く濡れることを示している。次に、これまでいかなる炭素系基板に対しても原子拡散すると考えられてきた液体 Fe が、HOPG (0001) 表面では内部へ原子拡散を起こさないことを見出している。
- (3) 非経験的分子軌道計算を行い、W クラスタモデルと Au, Ag, Cu 原子の結合エネルギーの計算値と W 基板上の Ar, Ag, Cu の接触角の測定値から導かれる相互作用エネルギーの実験値が比例することを示している。このことから、濡れ性がクラスタ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明らかにしている。
- (4) 炭素系基板表面の電子状態を再現するエチレンモデルを構築し、非経験的分子軌道計算によって炭素系 (ガラス状炭素、HOPG (0001)) 基板と液体金属 (Au, Ag, Cu, Al, Fe) の原子拡散現象の原因を解析している。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、金属原子吸着時のエチレンモデルの炭素原子間結合強度と、原子拡散の実験結果とを比較している。その結果、液体 Al, Fe の炭素系基板内部への原子拡散の主要因が、液体 Al, Fe の  $p$  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ことを明らかにしている。本解析では非常に小さいモデルを使用しているにも関わらず、原子拡散の初期過程が把握できているといえる。

以上のように、本論文は濡れ性および原子拡散の測定結果を、電子論により理論的に説明することで、今までにない新たな知見を多数導いている。また、本論文により提案された実験方法および理論的解析方法は、表面・界面の付着性や密着性といった物理現象を理解するための基礎的な手段となり、精密科学、表面科学の分野において新知見を与えると同時に、機械工学や半導体工学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。