

令和元年6月11日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2017～2018

課題番号：17K19076

研究課題名（和文）溶融金属/固体金属界面における合金形成過程のin situ AFM分析

研究課題名（英文）In situ AFM characterization of alloying process on liquid-metal/solid-metal interfaces

研究代表者

一井 崇 (Ichii, Takashi)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30447908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：溶融金属と固体金属とを接すると、組み合わせによっては合金が形成される。本課題では、溶融金属とその合金との界面を原子レベルで描像する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) の開発を行った。多くの液中AFMで用いられるSiカンチレバーではなく、先鋭化した金属探針を有する音叉型水晶振動子をフォースセンサとすることで、光学的に不透明な溶融金属中でのAFM分析を可能とした。溶融金属中における原子分解能分析に世界で初めて成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

溶融金属と固体金属との界面での合金形成過程は、溶融金属メッキや半田付けなど実用上重要である。しかし、溶融金属は光学的に不透明であることから、その界面はいわゆる「埋もれた界面」であり、直接的な可視化は極めて困難である。本課題ではその界面構造を原子分解能で可視化する技術の開発に成功したものであり、実用上・学術的双方において重要な成果であると言える。

研究成果の概要（英文）：The atomic structure of interface between solid metal and liquid metal plays an important role in alloying and crystal growth processes. Atomic Force Microscopy (AFM) in liquid environment has been greatly improved in this decade. Most of the studies have been carried out by using a Si cantilever as its force sensor, where its deflection was optically detected. However, it cannot be applied for non-transparent liquid including liquid metal. Recently, we have reported atomic-resolution imaging in viscous liquid by quartz tuning fork (QTF) sensor. Since the deflection of the qPlus sensor is electrically detected, the transparency of the liquid is not required. In this work, we have successfully achieved atomic-resolution imaging on liquid-metal/alloy interfaces.

研究分野：表面科学

キーワード：原子間力顕微鏡 溶融金属 固液界面 合金

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

熔融金属と固体金属との界面は、熔融金属メッキやハンダ付けなど、異種金属材料接合形成において実用上重要な役割を果たす。しかし、その直接分析手法はほとんどない。原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy; AFM）は先鋭化した探針により固体基板表面を走査し、その固体表面構造を原子レベルで分析する手法である。近年、AFMの著しい技術的進展により、超高真空環境や大気環境下だけでなく、液中においても原子分解能分析が可能となった。さらに、固体表面構造のみならず、固液界面における液体分子の非等方的な密度分布（溶媒と構造）の分子レベルでの描像も可能であることが示され、盛んに研究が進められている。

AFMを熔融金属にも適用することが可能となれば、その応用はさらに広がると考えられるが、そこにはいくつかの技術的障壁がある。一番の問題点は、熔融金属は光学的に不透明である点である。一般に、AFMではシリコン（Si）製のカンチレバーに光（多くの場合はレーザー光）を照射し、その反射光よりカンチレバーの変位を検出し、探針-試料間相互作用力を検出する。しかしこの手法は、レーザー光を用いるため、光学的に不透明な液体には原理的に適用できない。そのため、従来の液中AFMでは、水や有機溶媒などの、光学的に透明な液体に適用が限られていた。

これに対しわれわれは、変位を電気的に検出可能な音叉型水晶振動子（quartz tuning fork; QTF）センサを用いることで、熔融金属のような不透明な液体中においてもAFM分析が可能になるのではないかと考え、平成27年度挑戦的萌芽研究「液体金属-固体界面原子レベル構造分析のためのAFM開発」として研究を遂行した。これにより、室温熔融金属（Ga-In-Sn合金）中において、固体基板表面構造分析に成功した。しかし、その分解能はシングルナノメートルレベルに留まっており、原子分解能観察は達成されていなかった。また、観察可能な熔融金属についても、室温で液体であるGa-In-Sn合金に限られていた。

2. 研究の目的

上記の研究背景のもと、本課題では以下の二つを研究目的とした。まず、原子分解能分析を妨げていた要因を明らかにし、これの達成を目的とした。また、室温で液体となる金属種は極めて限られているため、より高温での動作可能な温度可変システムの構築を目的とした。

3. 研究の方法

上述の通り、熔融金属/固体界面のAFM分析においては、AFMフォースセンサとして幅広く用いられているSiカンチレバーを用いることができない。そこで、Fig. 1に示すように、電解エッチングにより先鋭化したタングステン探針を取り付けたQTFセンサ（qPlusセンサ）をフォースセンサとした。QTFは圧電素子であるため、qPlusセンサの振動・変位による圧電電流を自作の高感度変位検出回路によって検出した。熔融金属には過冷却ガリウムを用いた。ガリウムの融点はおおよそ30°Cであるが、熔融後は室温でも安定に液体状態を保つ（過冷却状態）ことが確認されたため、これを用いた。タングステン探針先端のみを熔融ガリウム中に浸漬し、熔融ガリウム/固体界面のAFM分析を行った。測定環境は全て大気中である。大気中であるため、熔融ガリウム表面は固体である酸化ガリウムに覆われており、これを探針で貫き、固液界面の分析を行った。この酸化膜の存在が探針走査の妨げになることを強く懸念したが、問題なく測定可能であることが実験的に確認された。また、タングステン探針とガリウムとの合金化についても問題ないことが確認された。固体材料としては、マイカ基板上に真空蒸着法により作製した金薄膜（膜厚150 nm）を用いた。金薄膜に熔融ガリウムを滴下すると、Fig. 2に示す

ように、ガリウムが金薄膜中に拡散し、Au-Ga 合金が形成される。本課題では、熔融 Ga と Au-Ga 合金界面を AFM により分析した。

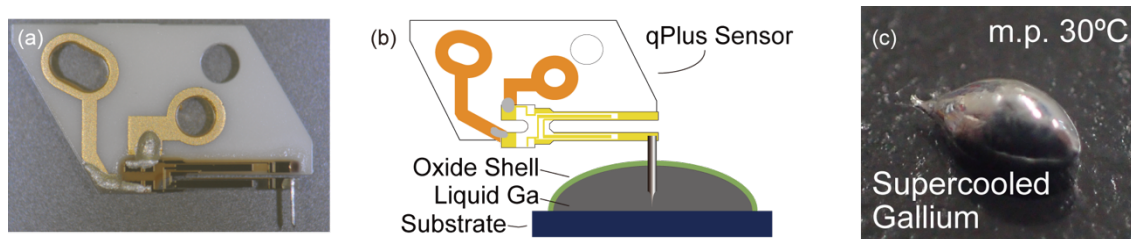


Fig. 1 (a)qPlus センサの外観 (b)熔融金属中 AFM の模式図 (c)過冷却ガリウム

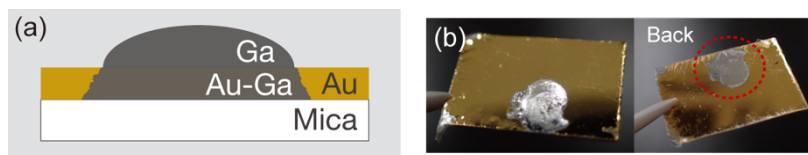


Fig. 2 Au-Ga 合金形成の模式図(a)と外観写真(b)

また、より高温領域での AFM 分析を可能とするため、Fig. 3 に示すようにヒーターによる加熱システムを作製した。qPlus センサは交流信号を高感度アンプにより検出しているため、ヒータ電源からのノイズの混入が強く懸念される。そこで、低ノイズ直流電源による加熱を行うことでこの問題を解決した。

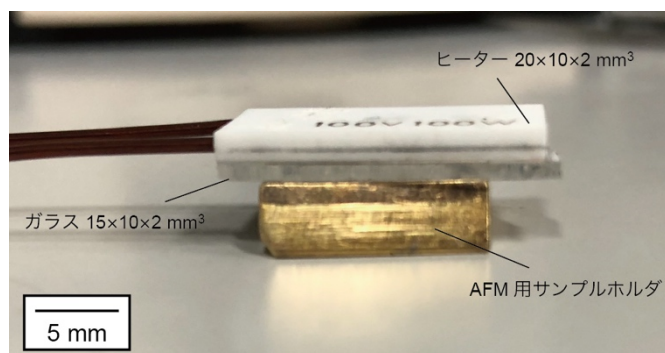


Fig. 3 試料加熱システムの外観

4. 研究成果

Fig. 4(a)に熔融 Ga 中で撮像した Au-Ga 合金の AFM 表面形状像を示す。約 0.43 nm 周期の三回対称構造が明瞭に撮像されている。この構造は AuGa₂ 結晶 (Fig. 2(b)) の(111)面の原子配列とよく一致している。AuGa₂ の形成は、既報の状態図と矛盾しない。すなわち、開発した AFM が熔融金属中においても原子分解能を有することが示された。さらに、固液界面の構造を可視化するため、x-z 断面 (xy 面を試料表面と定義する) における二次元周波数シフトマッピングを行った。その結果を Fig. 3(c)に示す。画像上方がバルクの熔融 Ga であり、下方が AuGa₂ 表面に対応する。すなわち、熔融 Ga が固液界面において原子レベルの非等方的な密度分布 (溶媒和構造) を有することが示された。このような溶媒和構造は、水や有機溶媒、イオン液体など他の液体においては AFM によって描像されていた。一方、熔融金属については、当然 AFM による研究例はなく (透過電子顕微鏡による研究例はあるが)、これが世界初の結果となる。すなわち、QTF

センサを用いることで、熔融金属中においても原子分解能での表面形状観察および溶媒和構造分析が可能であることが、世界で初めて示された。

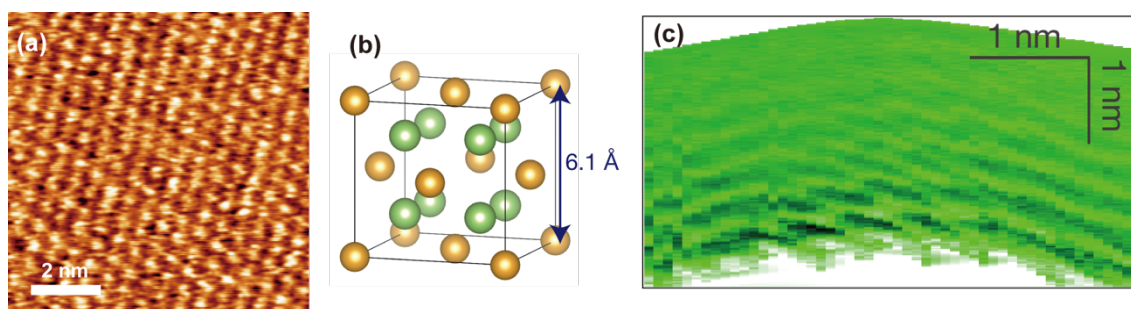


Fig. 4 (a) 熔融 Ga 中で撮像した Au-Ga 合金 ($\text{AuGa}_2(111)$ 面)の原子分解能表面形状像, (b) AuGa_2 の結晶構造 (c) 熔融 Ga/ AuGa_2 結晶界面における x-z 二次元周波数シフトマップ

加熱システムの評価については、基礎的データを収集するため、イオン液体中において計測を行った。Fig. 5(a),(b)に室温および 200°C で測定した、qPlus センサの熱ブラウン運動スペクトルを示す。 200°C においてもほとんどノイズが増加することなく、安定的にスペクトルを取得できていることがわかる。さらに、酸化グラフェン (GO) を担持した SiO_2 基板の AFM 観察を行った (Fig. 5(c),(d))。 200°C のイオン液体中においても問題なく撮像できており、 200°C での動作に問題ないことが確認された。この温度はインジウムや Sn-Pb ハンダの融点よりも高く、熔融金属中 AFM の応用範囲をさらに広げると期待できる。

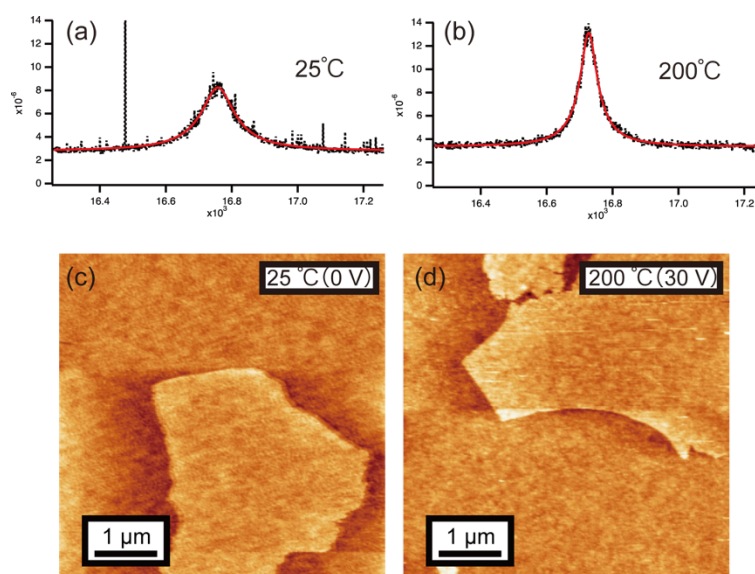


Fig. 5 (a),(b) 25°C および 200°C で取得した qPlus センサの熱振動スペクトル (c), (d) 25°C および 200°C で撮像した GO/ SiO_2 の AFM 表面形状像

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 7 件)

1. Makoto Murata, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya and Hiroyuki Sugimura, "Improvement of Force Sensitivity in FM-AFM for Liquid Metal", The 25th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy, Dec. 2017

2. 村田真, 田飼伸匡, 一井崇, 宇都宮徹, 杉村博之, “液体金属/固体界面 AFM の開発”, 平成 29 年度 鉄鋼プロセス研究会・材料化学研究会 第 2 回合同研究会, 2017 年 12 月
3. 村田真, 田飼伸匡, 一井崇, 宇都宮徹, 杉村博之, “液体金属中 AFM の力検出感度向上”, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 2018 年 3 月
4. 村田真, 一井崇, 宇都宮徹, 杉村博之, “固液界面における液体金属層状構造の AFM 解析”, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月
5. Makoto Murata, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, “Structural Order of Liquid Ga and GaInSn at the Interface Probed by AFM”, ACSIN-14 & ICSPM26, Oct. 2018
6. Makoto Murata, Takashi Ichii, Toru Utsunomiya, Hiroyuki Sugimura, “Atomic Structure Investigation of the Alloy Interface between Liquid Gallium and Au(111) by FM-AFM”, 第 1 回先端ナノミクス若手交流研究会, 2018 年 11 月
7. 村田 真, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, “液体 Ga 中 Au-Ga 合金の AFM 構造分析”, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月

[その他]

学会発表 6 において村田真が第 1 回先端ナノミクス若手研究者交流会 最優秀ポスター賞を受賞
Web site: <http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

杉村 博之 (SUGIMURA, Hiroyuki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10293656

宇都宮 徹 (UTSUNOMIYA, Toru)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70734979

(2) 研究協力者

村田 真 (MURATA, Makoto)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生 (在籍当時)

地中健 (CHINAKA, Ken)

京都大学・工学部・学部 4 回生 (在籍当時)