

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02619

研究課題名（和文）原子分解能AFMによる溶融金属/固体界面現象の3次元解析

研究課題名（英文）Atomic-scale surface and interface structural analysis in molten metal by atomic force microscopy

研究代表者

一井 崇 (Takashi, Ichii)

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） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：音叉型水晶振動子をフォースセンサとする原子間力顕微鏡（AFM）により、溶融金属/固体界面の原子スケール構造分析に取り組んだ。特に、溶融金属と固体金属界面における合金結晶成長に着目し、AFM分析をおこなった。温度制御機構の導入により、合金結晶の温度による構造相転移や、室温より高い融点を持つ溶融金属中でのAFM分析を実現した。また、溶融金属中での二体間相互作用に関して、理論と実験両面からその理論構築に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ハンダ付けや溶融金属メッキなど、金属を溶融状態で扱う実用プロセスは多岐にわたる。そのような溶融金属と固体材料とが接する界面における現象は、接合や複合材料生成プロセスなどに強く関連することから、その解明は重要である。本課題では、その界面現象を原子スケールで分析する顕微鏡技術を開発し、それに取り組んだ。

研究成果の概要（英文）：We have been working on atomic-scale structural analysis of the molten metal/solid interface by atomic force microscopy (AFM) using a quartz tuning fork sensor. In particular, we focused on the alloy crystal growth at the interface between the molten metal and the solid metal. By introducing a temperature control equipment, structural phase transitions of alloy crystals depending on temperature and AFM analysis in molten metal with a melting point higher than room temperature were achieved. In addition, we have worked on the theoretical and experimental aspects of the two-body interaction in molten metals.

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 二体間相互作用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

金属材料生産プロセスの多くの工程において、金属は熔融状態にあり、熔融金属と固体材料界面は重要な役割を果たす。例えば、熔融金属と固体金属との界面では、熔融金属メッキ（亜鉛・錫など）やハンダ付けなど、異種金属材料接合が形成される。一方、絶縁体との接合界面は、冶金プロセスや複合材料生産プロセスにおける析出・凝固における初期核発生の場となる。これらの界面では、金属（合金含む）結晶が析出・成長する。その結晶粒の大きさや形状、粒と粒の幾何学的配置などは、金属材料の巨視的な電氣的・機械的特性に大きく影響する。そのため、界面におけるこれら動的過程のその場 (in situ) 分析は極めて重要である。

しかしながら、その界面分析手法は極めて限られている。まず、熔融金属は不透明であるため、光学的手法を用いることができない。電子線やイオンなども透過率が低く、制限が大きい。X線や中性子線などは界面分析に強力な手法であるが、面内分解能に乏しい。透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy; TEM) は最も強力な手法の一つであるが、電子線方向に情報が平均化される。このように、熔融金属/固体界面分析手法の制限のため、その界面現象については未解明な点が多く残されていた。

2. 研究の目的

これに対し、われわれは熔融金属中において原子分解能分析が可能な原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) の開発を進めてきた。AFM は実空間で局所的・微視的に界面構造分析可能であり、かつ空間分解能が高い。また、固体表面構造だけではなく、界面近傍の液体についての情報を得ることができる。本課題では、熔融金属/固体界面で生じる様々な現象（合金形成、結晶成長、溶解/析出、構造相転移など）を AFM により原子レベルで解析し、その機構を明らかにすることを目的とした。具体的には以下の4つのテーマを遂行した。

まず一つ目は熔融 Ga と Cu-Ga 合金界面の分析である。これまで熔融 Ga と Au-Ga 合金界面の高分解能分析には成功していたが、それ以外の系についてはまだ取り組まれていなかった。本 AFM を多様な系に適用可能であることを実験的に示すことは非常に重要であると考え、まず本テーマに取り組んだ。二つ目は、温度可変 AFM による熔融 Ga 中 Au-Ga 合金結晶構造変化の分析である。温度は結晶成長過程を制御するための重要なパラメータである。結晶成長速度や結晶外形など、様々な要素に温度は影響するが、これまでは室温での研究しか行われてこなかった。そこで、AFM 試料ホルダに加熱機構を追加し、温度可変環境下での分析に取り組んだ。3つ目は熔融 InSn 中での AFM 分析である。金属材料の融点のほとんどは室温以上であり、室温のみでの実験では扱える熔融金属種が極めて限られるが、上記の加熱機構の導入により、より幅広い熔融金属を扱える可能性が高まった。そこで実用低融点ハンダの一つである InSn 共晶合金に着目し、熔融 InSn 中での AFM 分析に取り組んだ。これらの実験的な検証に加え、熔融金属中での二体間相互作用に関する理論構築にも取り組んだ。AFM では二体間相互作用力の距離依存性をもとに試料表面構造を分析するが、熔融金属中での二体間相互作用力についての理論はこれまで確立していなかった。そこで、AFM 分析と理論解析の両面から、その理論構築に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 熔融金属中 AFM による熔融 Ga/Cu-Ga 合金界面分析

多くの AFM では、AFM フォースセンサにシリコン製のマイクロカンチレバーを用い、液中計測においてはこのセンサ全体を液体に浸漬し、その変位をレーザなどで光学的に検出する。このため、光学的に透明な液体にしか適用できないという問題があった。本課題では、先鋭化した金属（タンゲステン）探針を取り付けた音叉型水晶振動子 (Quartz tuning fork; QTF) を AFM フォースセンサとして用いた。一方、QTF センサでは金属探針先端のみを熔融金属に浸漬するため、この問題が生じない (図 1)。本テーマでは、実用電極材料として広く用いられる Cu を対象に、Cu と熔融 Ga との界面に形成される合金層の高空間分解能 AFM 分析に取り組んだ。

Ga は融点が約 30°C であり、室温よりもやや高いが、一度温度上昇により熔融すると、室温に冷却しても過冷却により液体状態を保つことができる。しかし、Ga および Cu 双方とも表面が酸化被膜で覆われているため、そのままでは接触させることができない。そこで、希塩酸中でこれらを接触させた。その後、試料を AFM に設置し、QTF センサの金属探針先端のみを熔融 Ga 中に浸漬した。QTF センサの変位信号（圧電電流）は自作の高感度アンプにより電圧信号へと変換し、位相とゲインを調整してふたたび QTF センサ近傍に設置した圧電素子へと入力し、QTF センサを共振周波数で自励発振させた。探針-試料間に働く相互作用力を FM 復調器により共振周波数シフトとして検出し、界面構造を分析した。なお、本テーマは全て室温で実験をおこなった。

(2) 温度可変 AFM による熔融 Ga 中 Au-Ga 合金結晶構造変化の分析

温度は結晶成長過程を制御するための重要なパラメータである。そこで、上記 AFM の試料ステージにヒータを取り付け、試料温度を制御できるようにした。本 AFM は上述の通り、QTF センサをフォースセンサとして用いるが、QTF の振動に伴う圧電電流を高感度アンプにより電圧信号へと変換することで、

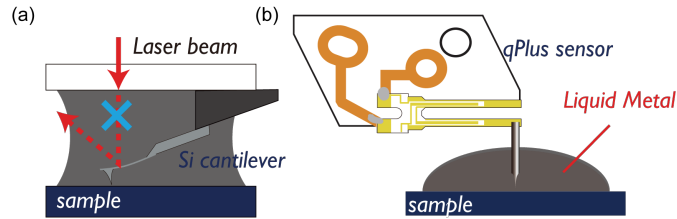


図 1 (a) Si カンチレバーを用いた液中 AFM, (b) QTF センサ (qPlus センサ) を用いた液中 AFM.

QTF センサの変位を検出する。ヒータを試料近傍に設置するため、容量性結合により温度制御信号が外乱として混入する恐れが高い。これを防ぐため、フィードバック方式の温度調節器ではなく、低ノイズ直流電源により試料温度を制御した。

(3) 溶融 InSn/Au 基合金界面の AFM 分析

InSn 共晶合金の融点は約 120 °C であり、低融点はんだとして実用化されている。そこで、上記の温度制御機構と組み合わせ、溶融 InSn を Au 薄膜に接触させ、その界面に形成する合金層の AFM 分析に取り組んだ。

(4) 溶融 Ga 中における探針-基板間の相互作用の理論解析

溶融 Ga 中における探針-基板間の相互作用を理論的に求め、AFM の実験結果と比較するために、液体の統計力学を用いた。また、量子効果を取り入れるため、小角 X 線散乱由来の Ga-Ga 間の振動的な二体ポテンシャルを理論計算に取り入れた。さらに、探針と基板の表面の性質を変更する事で、溶融 Ga 中における疎溶媒性探針-疎溶媒性基板間・疎溶媒性探針-親溶媒性基板間・親溶媒性探針-疎溶媒性基板間・親溶媒性探針-親溶媒性基板間の相互作用 (平均力と平均力ポテンシャル) を求めた。

4. 研究成果

(1) 溶融金属中 AFM による溶融 Ga/Cu-Ga 合金界面分析

48 時間連続撮像の結果、 μm スケールの直方体状の結晶が成長していく様子がその場観察された。すなわち、溶融 Ga/Cu-Ga 合金系にも本手法が適用可能であることが明らかとなった。その結晶外形からは CuGa_2 結晶の形成が示唆された。さらにファセット面上での高分解能観察の結果、0.3 nm もしくは 0.4 nm ごとの結晶成長が確認された。これはそれぞれ CuGa_2 [100] 方向および [110] 方向の Cu-Cu 原子間距離に対応していることから、 $\text{CuGa}_2(100)$ 面および (110) 面の露出と、結晶の沿面成長が確認された。さらにそれらの面上において原子分解能分析にも成功し、面方位と整合した表面形状像の取得に成功した (図 2)。

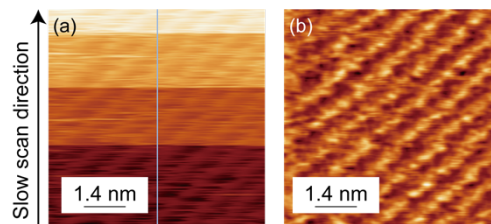


図 2. 溶融 Ga で撮像した Cu-Ga 合金の (a) 表面形状像と (b) 周波数シフト像。

(a) では沿面成長が、(b) では表面の原子配列が確認できる。

(2) 温度可変 AFM による溶融 Ga 中 Au-Ga 合金結晶構造変化の分析

まず室温で、溶融 Ga/Au-Ga 合金界面の分析を行った。その結果、ファセット面を有する角ばった結晶が多数確認された。ファセット面上では原子分解能分析に成功し、原子間距離約 0.43 nm の 3 回対称の構造が撮像された。これは $\text{AuGa}_2(111)$ 面の原子間距離とよく一致しており、 AuGa_2 結晶が形成されること、さらに (111) 面が露出することが確認された。温度を 60 °C まで上昇させると、ファセット面が消失し、丸まった構造に変化することが確認された。その後、再び温度を室温まで変化させると、結晶も再び角ばったファセット面を有する構造に変化した。

これらの変化はラフニング転移およびファセット転移として説明される。多くの場合、結晶は表面エネルギーもしくは界面エネルギーが最も低い状態をとる。体積が一定の場合、球形が最も表面積が小さいため、もし単位面積あたりの表面エネルギーに変化がないのなら、球形が最も安定な構造となる。しかし、実際には球形のようなラフな面は多くのステップを含む面とみなすことができ、ステップの自由エネルギーにより必ずしも球形が安定な構造とはならず、ファセット面を有する角ばった形状のほうが安定となる。しかし、温度上昇に伴い、自由エネルギーへのエントロピーの寄与が増大し、ステップの自由エネルギー

一はゼロとなる。それにより、ファセット面が消失し、丸まった形状が安定となる。これがラフニング転移と呼ばれる。ファセット転移はこの逆の転移である。すなわち、温度可変 AFM により、Au-Ga 合金結晶のラフニング転移とファセット転移のその場 (in situ) 分析に成功した。また、ラフニング転移温度は常に一定ではなく、結晶の大きさに依存することも併せて実験的に確認された。

(3) 熔融 InSn/Au 基合金界面の AFM 分析

既報の $\text{In}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ -Au 擬二元系状態図からは、 AuIn_2 と InSn_4 の二つが固相として形成される可能性が高いことがわかっている。AFM による分析の結果、平坦なファセットを有する直方体の結晶と、ラフな表面を有する結晶の 2 種類の存在が確認された。冷却後の固体試料について、走査型電子顕微鏡によるエネルギー分散型 X 線分光法 (SEM-EDX) による分析を行った結果、ファセットを有する結晶が AuIn_2 であることが示唆された。上記の通り、 AuGa_2 の場合は(111)面の露出が確認されていたが、同一の結晶構造 (蛍石型構造) を有する AuIn_2 については(100)面の露出が示唆される結果となった。また、熔融 InSn と Au-In 合金界面でセンサ共振周波数シフトの探針-試料間距離依存性曲線を取得した結果、表面近傍において約 0.3 nm 周期の振動が確認された。これは熔融 InSn の非等方的な密度分布 (溶媒和構造) の存在を示唆している。固液界面における溶媒和構造の存在は、これまでの AFM 研究により数多く報告されているが、熔融 InSn に関する報告は本研究が初めてであり、本手法が実用ハンダ材料にも適用可能であることが実験的に示された。

(4) 熔融 Ga 中における探針-基板間の相互作用の理論解析

上述の方法で計算した所、熔融 Ga 中における疎溶媒性探針-疎溶媒性基板間の相互作用には、疎溶媒性引力が見られた。しかし、水やイオン液体、油中の疎溶媒性相互作用よりも比較的強い引力が見られた。また、相互作用曲線中の振動の数も比較的多かった。これは、AFM 実験由来の液体 Ga 中の疎溶媒性相互作用と同様の傾向であった。AFM 実験では疎溶媒性探針と親溶媒性基板間の相互作用も測定されており、これに関しても理論と実験の類似性が確認できた。理論では、親溶媒性探針-疎溶媒性基板間と親溶媒性探針-親溶媒性基板間の相互作用も求め、これらの知見から液体金属中におけるコロイド粒子の分散/凝集に関する検討考察も行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ichii Takashi, Murata Makoto, Utsunomiya Toru, Sugimura Hiroyuki	4. 巻 125
2. 論文標題 Atomic-Scale Structural Analysis on the Interfaces between Molten Gallium and Solid Alloys by Atomic Force Microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 26201 ~ 26207
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c08029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Y. Abe, Y. Aiba, T. Ichii, T. Utsunomiya, H. Sugimura
2. 発表標題 Structural transition of Au-Ga alloy crystals in molten Ga investigated by variable-temperature AFM
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 N. Suzuki, T. Ichii, T. Utsunomiya and H. Sugimura
2. 発表標題 Structural analysis on an interface between molten Ga and Cu-Ga alloy by atomic force microscopy
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安部 耀介, 相羽 袖香, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之
2. 発表標題 温度可変AFMによる液体Ga中Au-Ga合金構造変化のin situ 分析
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 安部 耀介, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之
2. 発表標題 温度可変AFMによる溶融Ga中Au-Ga合金構造変化の組成依存性分析
3. 学会等名 第69回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木 七央也, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之
2. 発表標題 QPlus AFMによる溶融Ga / Cu-Ga合金界面の構造分析
3. 学会等名 第69回 応用物理学会 春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 兔澤賢太郎, 天野健一, 一井崇
2. 発表標題 液体金属ガリウム中における実験・理論由来の基板-探針間の相互作用
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季(第170回)講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 一井 崇
2. 発表標題 溶融金属/固体金属界面現象の原子分解能AFM分析
3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	天野 健一 (Amano Ken-ichi) (30634191)	名城大学・農学部・准教授 (33919)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------