静滴法による Si と溶融 Al-Si の濡れ測定時における Si の表面自由エネルギーの変化†

中江 秀雄 加藤 弘之††

早稲田大学理工学部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 10 (1999), pp. 1356-1362

Change in Surface Free Energy of Silicon in Si/Al-Si Systems during Wetting Measurement by The Sessile Drop Method†

Hideo Nakae and Hiroyuki Katoh††

Department of Materials Science and Engineering, Waseda University, Tokyo 169-8555

Wetting phenomenon has been discussed on the basis of the energy balance among solids, liquids and vapors. In these discussions, many researchers have dealt with the surface energy value as an intrinsic parameter. But the extrinsic one, which is changed by the vapor of the liquid, should be used. In this paper we discussed the change in the solid surface energy of solid-Si in the Si/Al-Si systems for equilibrium wetting and nonequilibrium wetting using the sessile drop method. The final objective of this research is the solution of the modification mechanism of Si in Al-Si alloys. The experimental results are as follows;

1. The surface free energy of Si decreases much due to the Al vapor, but the decrease is less at the (111) face than at the other faces.
2. The decreasing rate in Si/Al-Si-Sr systems is much higher than in the Si/Al-Si systems.
3. These phenomena can be recognized by the change in the contact angles with time for the Si/Al-Si and Al-Si-Sr equilibrium systems.

(Received June 2, 1999; In Final Form August 19, 1999)

Keywords: interfacial energy, surface energy of silicon, modification, aluminum-silicon alloy, wettability, morphology of silicon

I. 緒 言

濡れの初期の研究は接合・接着或いは防水加工の面から、主として有機物と水溶液を研究対象に、静滴法により行われてきた⁽¹⁾。近年、これらの手法が溶融金属を対象として行われ、固液界面自由エネルギー(γ_{SL})の測定にも使用されてきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。この場合には液体の表面張力(γ_{LV})と固体の表面自由エネルギー(γ_{SV})を基準に γ_{SL} を算出している。しかし固体の γ_{SV} の測定は残留応力などの問題で難しく⁽⁵⁾⁽⁶⁾、 γ_{SL} の測定は更に難しいことが知られている⁽⁷⁾。そこでこれまでの濡れの研究では $\cos \theta = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) / \gamma_{LV}$ として、実験的に求め易い γ_{LV} を基準に、 γ_{SL} と γ_{SV} 差を接触角で表現してきた。

次に、濡れの測定値から γ_{SL} を算出するとき、 γ_{SV} にどのような値を用いるかという新たな問題⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾が生じた。しかしこれまでの研究ではこの問題は避けて通られ、詳細な議

論は殆どなされていない。

Al-Si 合金の共晶 Si の改良処理と称する微細化機構の解明に関する研究過程⁽¹¹⁾で、著者らの一人は Si/Al-Si の固液界面自由エネルギーの測定を行ってきた。これに関しては先に 2 面角法により $\gamma_{Si/L}$ の測定を試み、その値を報告した⁽¹²⁾。この場合には、Si の粒界エネルギー $\gamma_{Si/Si}$ の値が Al や Sr の粒界拡散で変化する要因を含んでおり、 $\gamma_{Si/L}$ 値の算出には若干の問題を残した。本研究の主目的はこの研究の延長線上にあり、究極的には静滴法により $\gamma_{Si/L}$ 値の算出を最終目的としている。

これら一連の実験を行う過程で、Si/Al-Si の濡れ(接触角)の測定時に、測定開始(液滴下)後 100 s 近傍で接触角が低下する特異現象を認めた。この現象は固体 Si 表面が液相 Al の蒸気などによる改質現象と考えた。そこでこの報告では、Si/Al-Si の濡れの測定時における固体 Si の表面自由エネルギーの変化に焦点を絞って取りまとめた。

II. 実験方法とその考え方

実験は 2 つに分け、いずれの実験においても改良型静滴

† 1993年10月17日日本金属学会秋期大会において発表

†† 早稲田大学大学院生、現在：静岡ガス(Graduate Student, Waseda University, Present address: Shizuoka Gas Co. Ltd.)

法⁽¹³⁾を用いて行った。即ち、実験-1は Fig. 1(a)に示すように、所定の温度で Si 飽和した熔融 Al-Si 合金を Si 面に滴下することで固液間に物質(Si)移動が生じない条件下(平滑固液界面)での濡れを測定した。

実験-2では Si 未飽和の熔融 Al-Si 合金を滴下することで固液間に物質移動を生じさせ、Fig. 1(b)のような固液界面を形成させる。これにより Al-Si 合金の表面張力値 $\gamma_{L/V}$ から固液の界面自由エネルギー $\gamma_{Si/L}$ と、固体の表面自由エネルギー $\gamma_{Si/V}$ を算出しようと考えた。即ち、単純化した Dupre の式⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾から $\gamma_{Si/V}$, $\gamma_{Si/L}$ を算出した。

$$\frac{\gamma_{Si/V}}{\sin(\theta + \phi)} = \frac{\gamma_{L/V}}{\sin(180 - \phi)} = \frac{\gamma_{Si/L}}{\sin(180 - \theta)}$$

実験-1では半導体基板用 P 型単結晶 Si(100)面を用いた。実験は Fig. 2 に示すように滴下管には 99.9 mass% アルミナを用い、下端部に 1.0 mm の穴を設け、その上に過剰の高純度 Si(99.999 mass%)を置いた。Si 基板および滴下管先端部が所定の温度(1273 K)に到達した後、約 70 mg の Al 試料を滴下管下部に落下させ、Si 飽和させた Al 合金融液を作成した。その後 0.12 MPa に設定した精製した He-3 mass% H₂ の測定雰囲気だけを僅かに減圧し、熔融した Al-Si 合金を Si 基板の上に滴下させた。滴下後は圧力を 0.12 MPa にもどし、接触角の測定を写真撮影により行った。実験終了

後に試料を切断し、固液界面形状の観察と ϕ の測定に供した。

実験に用いた液滴試料は 99.99 mass% Al と、これに Al-9.61 mass% Sr 合金を用いて作成した Al-0.16 mass% Sr 合金 (Table 1)である。

Si 基板はダイヤモンドパフにより鏡面に仕上げ、アセトンによる超音波洗浄の後に、測定に供した。また濡れ測定用の Al および Si 試料はフッ化水素水溶液とアセトン洗浄の後、実験に供した。しかしこのような処理を行っても基板の Si 表面の酸化皮膜を完全に取り除くことは不可能である。そこで Fig. 3 に示すように 10^{-3} Pa 以下の真空下で 1423 K に保持し、SiO₂ 皮膜の化学的除去⁽¹⁶⁾を行った後に、精製 He-H₂ 雰囲気に戻し、液滴を滴下させ、炉外からの写真撮影により接触角の測定を行った。

実験-2では Si と Al-Si の間で物質移動を起こさせ、接触

Table 1 Chemical composition of the Al-Sr, Al-Si and Al-Si-Sr alloys. (mass%).

Alloys	Si	Sr	Fe	Ca	Mg	P
Al-Sr	0.039	0.163	0.0082	0.0003	0.0002	<0.0002
Al-Si	12.9	<0.001	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001
Al-Si-Sr	13.1	0.069	<0.005	<0.001	<0.005	<0.001

Fig. 1 Models of a sessile drop for the equilibrium and nonequilibrium systems.

(a) Liquid is saturated with the solid (equilibrium). (b) Liquid is not saturated with the solid (nonequilibrium).

(a) Apparatus.

(b) Dropping device.

Fig. 2 Improved sessile drop method for the saturated system.

角 θ と ϕ の測定値と、予め求めたAl合金の表面張力の値(詳細は後述する)からSiの表面自由エネルギー $\gamma_{Si/V}$ の算出を試みた(Fig. 1(b)). 液滴試料は99.99 mass%Alと99.999 mass%Si, Al-9.61 mass%Sr合金を用いて共晶組成のAl-SiおよびAl-Si-Sr合金を作成し、使用した. これらの化学組成をTable 1に示す.

これらの試料を実験-1と同様の手法で、ただし滴下管下部にSiを置くことなしに熔融滴下し、濡れの測定を行った. 濡れの測定はFig. 4に示すような温度・雰囲気で行った. 即ち、SiO₂皮膜除去処理⁽¹⁶⁾の後に、Al-Si合金液滴を1173 KでSi基板上に滴下し、その後1273 Kまで1800 sかけて徐々に昇温した. この操作は、Ni基板の上に純Alを滴下すると、一瞬にしてAlの濡れが進行する実験事実⁽¹⁷⁾と、これと同様の現象がSiでも生じることより、この手法を採用した. この現象は熔融Al中にSiが溶解による希釈熱⁽¹⁸⁾により、濡れの著しい進行が生じる⁽¹⁷⁾と判断した.

測定に用いたSiは半導体基板用P型単結晶Siであり(100), (110), (111)の3つの面を用い、濡れの測定を行った. 実験終了後に液滴の固液界面の中心部を僅かに避けて切断し、大きい方の試料を僅かずつ研磨・腐食を繰り返し ϕ の測定を行い、その最大値をこの試料の ϕ の値とした. こ

Fig. 3 Temperature/atmosphere diagram for saturated wetting measurement. ($T_1 = T - 100$, K)

Fig. 4 Temperature/atmosphere diagram for the nonsaturated wetting measurement.

のようにして求めた ϕ 値の最大誤差は1°程度であり⁽²⁾, 実験精度上は特に問題は無いと判断した.

濡れの測定に先立って実験で用いたAl-Si合金(Table 1)を実験-1に準じてSiで飽和させ、その表面張力の値を測定した. 従って、この時のSi濃度は濡れ測定時の試料と同一である. この際、基板にはAl合金と濡れ難いAlN⁽¹⁹⁾を用い、Bashforth and Adamsの表⁽²⁰⁾から表面張力の値を求めた. 実験に用いたAl試料の大きさは200 mgとした. 測定に用いたAlNの化学組成は次の通りである.

III. 実験結果および考察

1. 平衡組成での濡れの測定(実験-1)

1273 Kで測定した接触角の経時変化の一例をFig. 5に示す. これより、Al-Si, Al-Si-Sr合金の両方の系で、液滴滴下後から100 sの近傍で接触角の低下が認められる. そしてその後は一定の接触角を維持している. この現象には、液滴の表面張力の低下は考え難いので、次のような原因を考える.

- (1) 固相のSiが液相に溶解したのか、或いは、
- (2) 固液界面へのSrやAlの物質移動、
- (3) 固体の表面自由エネルギーの変化、

などが考えられる. 更には、全体の実験を通じてAl-Si-Sr系で接触角の低下が大きいことから、

- (4) Srの蒸発によるSi表面の改質や液滴組成の変化、も疑わしい.

実験終了後の試料の固液界面全体の代表的マクロ組織をFig. 6に示す. ここで基板のSiに存在する多くの割れは、凝固後のAl合金とSiの収縮率の相違により生成した熱応力によるものである. この組織は、苛性ソーダ飽和水溶液により長時間の腐食⁽¹²⁾をすることで、接触角測定時の固液界面形状を現出したものである. Fig. 6より、顕微鏡組織から判断する限りにおいて固液界面は完全に平滑に保たれていることがわかる. また、固液界面上には冷却時に晶出した初晶

Fig. 5 Changes of contact angles in the saturated systems for Si(100) at 1273 K.

Si の一部が基板(100)にエピタキシャルに成長している様子が認められ、更に上方には自由成長した初晶の Si が認められる。これらの結果から、今回の測定では固液界面での物質移動はほぼ完全に押さえられたことがわかる。

Fig. 6 の液相部分の凝固後の組織を Al-Si, Al-Si-Sr 合金の

両方の系に対して Fig. 7 に示す。Fig. 7 の組織を見ると、Al-Si-Sr 系では Sr により共晶 Si が微細化されていることがわかる。初晶 Si の形状は両者に差が無く、共晶 Si の形態が大幅に異なる。従って、実験後の Al-Si-Sr 試料には Si の改良処理に十分な Sr が残留していることを示している。こ

Fig. 6 Macroscopic shape of the Si(100)/liquid interface in a saturated system at 1273 K.

Fig. 7 Microstructures of the solidified liquid samples.

の Sr 量は 0.02 mass% 以上と推定できる．これらの結果と先の Fig. 5 の結果を併せると，Sr の蒸発による化学組成の大幅な変化は考慮しなくてもよいが，Sr の固気，固液界面への吸着に伴う接触角の変化は生じているものと判断する．しかしこれら 2 つの系では共に接触角の低下が生じていることより，固相 Si の表面あるいは固液界面が液相中の Al 或いは Sr 蒸気により吸着・汚染され，Si の表面・固液界面自由エネルギーが変化したことが最大の原因と考える．

2. Si 飽和した Al-Si 合金融液の表面張力

Si 飽和させた Al-Si 合金と Al-Si-Sr 合金の表面張力の値を測定した結果をまとめて Table 2 に示す．これより，Sr の添加で Al-Si 合金の表面張力は約 20% 低下しており，純 Al の表面張力に対する Sr の影響の Lang の結果⁽²¹⁾とよく一致している．しかし従来の Al 合金の表面張力値よりはいくぶん高い．これは酸化皮膜がない，正確には Al 合金中の酸素濃度が著しく低いことによる現象⁽²²⁾と考える．今回の実験では測定雰囲気中の酸素分圧が極めて低く，例えば酸化皮膜が存在してもこれは分解する測定雰囲気⁽¹³⁾になっており，従来の値よりも高い表面張力値を示したものである．そこでこれらの値を用いて $\gamma_{Si/V}$ と $\gamma_{Si/L}$ などの界面自由エネルギーを算出することは妥当である判断した．

3. 非平衡組成での濡れの測定(実験-2)

非平衡組成での濡れ実験の結果得られた固液界面の状況

Table 2 Surface tension of the Si-saturated Al-Si and Al-Si-Sr alloys. (mN/m).

Temp.	Al-Si	Al-Si-Sr
1073 K	906 $\pm$ 34	743 $\pm$ 18
1173 K	784 $\pm$ 42	628 $\pm$ 27
1273 K	693 $\pm$ 9	550 $\pm$ 23

を，Al-Si および Al-Si-Sr 系について Fig. 8 に示す．当然のことながら測定温度が高いので，濡れ測定時の固液界面は冷却過程で晶出した初晶 Si で覆われており，更に液相中には遊離した粗大な初晶 Si も認められる．また図中に矢印で示したように，苛性ソーダ飽和水溶液による長時間の腐食⁽¹²⁾により濡れ測定時の固液界面の形状が明確に認められる．この写真から明らかなように，Al-Si 合金では固液界面の曲率は位置により大幅に変化しているが，Al-Si-Sr 合金の場合にはその変化が小さいことが明白である． $\gamma_{Si/L}$ が等方的な場合には，この曲率は全ての場所で一定になるはずであり⁽⁵⁾⁽⁷⁾，Sr 添加により $\gamma_{Si/L}$ の異方性が減少していることを示している．

このようにして求めた ϕ と，濡れ測定により求めた接触角 θ を Si の結晶面でまとめて Fig. 9 に示す．図より 2 つの接触角は Si の面により，また Sr の添加の有無により異なっている．しかしこの場合には，固液界面の Si 面は測定開始時の面から大きく変化しており，特定の面での接触角は測定できていない．従ってこれらの値を用いて，物性値としての特定の Si 面と溶融 Al-Si 合金の固液界面自由エネルギー $\gamma_{Si/L}$ を算出することの意義は少ない．

厳密な意味での Si の表面自由エネルギーの算出にはその面方位依存性を考慮しなければならないが⁽⁵⁾⁽⁷⁾，固/液/気 3 重点での平衡を仮定すれば表面張力値 $\gamma_{L/V}$ から，前述の Dupre の方法により $\gamma_{Si/V}$ を算出することができる．本研究は Al-Si 合金の Si の改良機構の解明を主目的としており，同一の方法で Sr 添加による $\gamma_{Si/V}$ の変化率を求めたことの意義は大きいと判断する．

Fig. 8 より固液界面の形状は凹になっているが，固体表面形状はマクロ的には変化しておらず，Si の所定の面の表面自由エネルギー $\gamma_{Si/V}$ を算出した．このようにして求めた各面での $\gamma_{Si/V}$ の値をまとめて Fig. 10 に示す．これらの値は (100) > (110) > (111) の順であり，一般的に言われている傾向⁽²³⁾と合致している．しかしこの傾向は多くの研究者で一

Fig. 8 Macroscopic shapes of the Si(100)/liquid interface in the nonsaturated systems at 1273 K.

Fig. 9 Influence of Sr in Al-Si alloy on contact angles of various Si surface for the nonsaturated systems.

Fig. 10 Influence of Sr in the Al-Si alloy on the surface energy of Si, $\gamma_{Si/V}$ for the nonsaturated systems at 1273 K.

致しているとは言い難い⁽²⁴⁾。更にまた、Si の表面自由エネルギーに関しては未だに多くの議論があり、統一した見解は得られていない。そこで本研究では工学的な意味合いから微細構造の影響を無視して、マクロ的な平均表面自由エネルギーを求める手法であるへき開法で求めた Si の $\gamma_{Si/V}$ 値を中心にまとめ⁽²⁵⁾⁻⁽³¹⁾、本実験の結果と併せて **Table 3** に示す。また表中には、これに関連して求めた $\gamma_{Si/L}$ の値も併記した。

また、Bermond ら⁽³²⁾は 1323 K での Si の表面自由エネルギーを実験的に求め、(111)面を基準に算出している。それによると、 $\gamma_{111}:\gamma_{110}:\gamma_{113}:\gamma_{100}=1:0.99:0.98:0.97$ と報告している。従って、本実験条件下では Si の表面自由エネルギーの面異方性は極めて小さいと考えると、Dupre の式を

Table 3 Influence of Sr on the interfacial energies of Si/V and Si/L at 1273 K. (mN/m).

Surface	Reported	$\gamma_{Si/V}$		$\gamma_{Si/L}$	
		Calculated*	Si/Al-Si	Si/Al-Si-Sr	Si/Al-Si-Sr
(100)	1350 ⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ 1360 ⁽²⁸⁾	1222	988	764	620
(110)	1270 ⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ 1430 ⁽²⁸⁾ 1810 ⁽²⁹⁾ 1900 ⁽³⁰⁾	1142	862	704	649
(111)	887 ⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ 1140 ⁽³⁰⁾ 1230 ⁽²⁸⁾ 1240 ⁽³¹⁾	760	797	660	638

^{(25),(26)}, calculated value at 0 K

*: Calculated value at 1273 K via $d\gamma/dT = -0.1 \text{ mN/m}\cdot\text{K}$

適用することは妥当であろう。

Table 3 の $\gamma_{Si/V}$ の値は $\gamma_{L/V}$ と θ, ϕ から計算で求めており、多少の誤差を含んでいる。しかし固体 Si の表面自由エネルギーは Al や Sr の蒸気の吸着などにより大幅に変化していることは明らかである。しかし Fig. 5 に示した 100 s 付近での接触角 θ の低下はこれだけでは説明がつかず、 $\gamma_{Si/L}$ も同時に変化していなければならない。即ち、Fig. 5 は接触角が 90° 以上であり、 $\gamma_{Si/V}$ の低下は θ の増大になるはずであり、この現象は説明できない。

一方、(111)面の $\gamma_{Si/V}$ は Al や Sr の吸着による低下は著しく少なく、低エネルギー面は吸着の影響が最も少ない点は妥当な結果と考える。また、Si/Al-Si 合金系での $\gamma_{Si/V}$ は Sr の添加により約 20% 低下しており、この低下率は表面張力の場合とほぼ同じである。

これに対して $\gamma_{Si/L}$ の値は Si の面による相違は少なく、ほぼ一定の値を示している。しかし前述のように、ここで求めた $\gamma_{Si/L}$ の値は測定開始時の Si 面ではなく、特定の面での界面自由エネルギーは測定できていない。改良処理を施した共晶 Si の形態はノン・フェセットを示すこと⁽³³⁾を考えると、この傾向は妥当な結果であると判断できる。しかし Sr の存在により $\gamma_{Si/L}$ の値は約 20% 低下しており、先の報告⁽¹²⁾で、低下率は 10% 以上とした値よりはるかに大きい。先の報告では Si 粒界が Sr で汚染され、粒界エネルギーが低下し、それに伴って $\gamma_{Si/L}$ を低く見積もったのではとの推定の妥当性を裏付けている。

IV. 結 言

Al-Si 合金に於ける共晶 Si の改良処理機構の解明の一環として、濡れ測定時に於ける Si の表面自由エネルギーの値を改良型静滴法により、非平衡組成で濡れ測定を行い、固液界面形状の変化から求めた。即ち、液体の表面張力と固液の界面自由エネルギーが拮抗するとの仮定の下に実験・測定を行い、先ず固液界面自由エネルギーを求めた。これらの値を用

いて Dupre の式から Si/Al-Si 系での Si の表面自由エネルギーの算出を試みた。実験の結果以下の結論に到達した。

(1) 固体 Si の表面自由エネルギーは Al 或いは Sr 蒸気により大幅に低下する。ただしこの傾向は (111) 面では極めて少ない。

(2) Al-Si 合金と平衡する固体 Si の表面自由エネルギーは約 0.02 mass% 程度の Sr により約 20% 低下する。

(3) しかしこれらの結果だけでは平衡組成での Si/Al-Si 合金の濡れ測定時の接触角の経時変化を説明するには不十分である。

(4) Si/Al-Si の固液界面自由エネルギーは約 0.02 mass% Sr で約 20% 低下する。この低下率は先の著者らの報告 10%⁽¹²⁾ よりも著しく大きい。

最後に、Si の表面自由エネルギーに関して多くのアドバイスをいただきました早稲田大学理工学部の大泊 巖先生に謝意を表します。またこれらの研究は軽金属奨学会の研究費の援助により行われたもので、ここに謝意を表します。

文 献

- (1) Contact Angle, Wettability and Adhesion: *Advanced Chemistry Series 43*, American Chemical Soc., (1964).
- (2) K. Nogi, N. Iwamoto and K. Ogino: *Trans. JWRI*, **20**(1991), 165-171.
- (3) M. W. Barsoum and P. D. Ownby: *SURFACES AND INTERFACES CERAMIC AND CERAMIC-METAL SYSTEMS*, J. Pask and A. Evance Co-ed. Plenum Press, (1980), 457-466.
- (4) D. Chatain and J. J. Métois: *Surface Science*, **291**(1993), 1-13.
- (5) C. Herring: *Structure and Properties of Solid Surface*, R. Gomer and C. S. Smith Co-ed. The University of Chicago Press, (1953), 5-8.1
- (6) G. R. Lester: *J. of Colloid Sci.*, **16**(1961), 315-326.
- (7) D. P. Woodruff: *The Solid-Liquid Interface*, Cambridge Univ. Press, (1973).
- (8) M. W. Barsoum and P. D. Ownby: *Surface and Interface in Ceramic and Ceramic-Metal Systems. Mater. Sci. Research Vol. 14*, Plenum Press, (1980), 457-466.
- (9) J. E. Mcevoy, R. H. Williams and I. G. Higginbotham: *J. Mater. Sci.*, **11**(1976), 297-302.
- (10) N. Yoshimi, H. Nakae and H. Fujii: *Mater. Trans., JIM*, **31**(1990), 141-147.
- (11) H. Nakae and H. Kanamori: *Proc. 4th Decennial International Conf. on Solidification Processing*, (1997), 477-480.
- (12) 宋 基敬, 菊地俊史, 吉田 誠, 中江秀雄: *J. Japan Inst. Metals*, **58**(1994), 1454-1459.
- (13) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: *Acta metall. matter*, **41**(1993), 2963-2971.
- (14) W. L. Winterbottom: *Acta Met.*, **15**(1967), 303-310.
- (15) *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, L. E. Murr, Addison-Wesley Pub. Co., (1975), 66-74.
- (16) F. G. Allen, J. Eisinger, H. D. Hagstrum and J. T. Law: *J. of Applied Physics*, **30** (1959), 1563-1571.
- (17) H. Nakae, H. Fujii, K. Nakajima and A. Goto: *Proc. of POWDER METALLURGY 1994*, (1994), 2209-2212.
- (18) *Materials Thermochemistry 6th*, Ed. O. Kubashewsky, C. B. Alcock and P. J. Spencer, Pergamon Press, (1993), 327-328.
- (19) H. Fujii, H. Nakae and K. Okada: *Metallurgical Trans. A*, **24A**(1993), 1391-1397.
- (20) F. Bashforth and J. C. Adams: *An Attempt to Test The Theories of Capillarity Action by Comparing The Theoretical and Measured Forms of Drops of Fluid*. Cambridge The University Press, (1883), 1-81, (1)-(59).
- (21) G. Lang: *ALUMINIUM*, **50**(1974), 731-734.
- (22) L. Goumri and J. C. Joud: *Acta metall.*, **30**(1982), 1397-1405.
- (23) D. M. Follstaedt: *Appl. Phys. Lett.*, **62**(1993), 1116-1118.
- (24) D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya and D. C. Jacobson: *Physical Review Letters*, **70**(1993), 1643-1646.
- (25) *Cleavage, Ductility and Tenacity in Crystal, in Fracture*, Ed. by B. L. Averbach *et al.*, John Wiley & Sons, J. J. Gillman, (1960), 193-225.
- (26) *Surface Energy of Ceramic Materials*, Defence Ceramic Information Center, USA DCIC Report 69-2, J. J. Duga, (1969), 60-70.
- (27) 米永一郎: *Materia Japan*, **37**(1998), 1018-1025.
- (28) D. J. Eaglesham, A. E. White, L. C. Feldman, N. Moriya and D. C. Jacobson: *Physical Review Letters*, **70**(1993), 1643-1646.
- (29) S. B. Bhaduri and F. F. Y. Wang: *J. Materials Science*, **21**(1986), 2489-2492.
- (30) C. Messemmer and J. C. Bilello: *J. Applied Physics*, **52**(1981), 4623-4629.
- (31) J. J. Gilman: *J. Applied Physics*, **31**(1960), 2208-2218.
- (32) J. M. Bermond, J. J. Métois, X. Egéa and F. Floret: *Surface Science*, **330**(1995), 48-60.
- (33) Shu-Zu Lu and A. Hellawell: *J. Crystal Growth*, **73**(1985), 316-328.