GENERAL INTRODUCTION

界面の評価と制御

合 志 陽 一

東京大学工学部工業化学科 〒113 東京都文京区本郷 7-3-1

(1985年11月19日 受理)

Evaluation and Control of Interface

Yohichi GOHSHI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, University of Tokyo
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

(Received November 19, 1985)

Evaluation and control of interface are not easy at present. Solid-solid interface is especially very difficult to control and evaluate. Most problems in this field are solved practically as surface control or surface evaluation. Various methods for the evaluation of interface are summarized as to probe, interaction and signal.

1. はじめに

界面は、広くは2つあるいは複数の相の接する面（線点も含む）と考えてよいであろう。とくに一方が気相で、他方が凝縮相のとき、表面と呼ぶ。一方が液相で他方が気相であっても表面と呼ぶことがあり、また液相-固相の界面を表面と呼ぶこともある。基礎的な立場からみれば界面で、技術的な立場から見れば表面という考え方もまた必然性がある。これら界面の組合せを考えると、Table 1, 2 のようになる。三重点にあるような特別な状態を除くと分散相・分散媒としてA, Bをあて、あるいは全く等価なものとして考えても良い。本特集では、界面の評価と制御が主題であるが、Table 1, 2 からわかるように最も扱いにくい問題である固相-固相界面をとりあげている。固液あるいは気固界面は、一方の相をほとんど自由に制御できるため、評価と制御の面では固-固界面よりもはるかに楽になる。もっとも、この表面の評価と制御といえども容易ではないことは周知のとおりである。

界面の制御の困難さは、接する二つの相の両方を互いに独立に変化させにくいことに基本的には起因するといえよう。したがって、界面形成のプロセスはこの自由度を確保するという点で技術的に大きな意味をもっている。界面評価の困難さは、界面が全物質質量に対して占め

る比率が極めて小さいことと、多くの測定法におけるプローブおよび信号を担うものが、凝縮相中を自由に透過できないことに起因している。しかし、この大変困難な問題を含む界面は、基礎科学としても大きな課題であるが、応用面では、材料の性質と挙動の大半を支配しており、一層重要な意味をもっている。界面がどのような性質に関与しているかは多くの努力がはらわれているが、困難が多く、研究が進展しているとは言い難い。例えば、界面は機械的性質、電気的性質に大きな影響をもつことはよく知られているが、その機構は解明すべき問題として残されているものが大部分で今後の課題である。界面のうちで最も研究の進展しているのは表面、とくに真空-固相界面である。Table 3 に西山¹⁾による表面の場合の整理をもとに界面の場合を加えたものを示す。固-固界面でも共通に考えられるものは多いが、とくに機械的特性、熱的な特性は異なった面が多い。しかし重要なことは、かなりの固-固界面は、表面を中間体として、すなわち形成のプロセスとして用いることである。したがって両者は実際的には密接に関連しているといえよう。その点で本章は、本特集の各論とともに西山の編著による“表面の改質”¹⁾に負うところが大きい。

2. 界面の評価

界面を直接評価できる方法は少ない。気固、とくに真

Table 1 Characterization of interface

A phase B phase	Solid phase	Liquid phase	Gas phase
Solid phase	Very difficult	Fairly difficult	Fairly easy
Liquid phase	Fairly difficult	Very difficult	Fairly difficult
Gas phase	Fairly easy	Fairly difficult	?

Table 2 Control of interface

A phase B phase	Solid phase	Liquid phase	Gas phase
Solid phase	Very difficult	Easy	Fairly easy
Liquid phase	Easy	Rather difficult	Rather easy
Gas phase	Fairly easy	Rather easy	?

Table 3 Properties related to solid surface and interface

Classification	Phenomena
Chemical	Adsorption, Precipitation Wetting Adhesion Surface reaction
Electrical	Surface electroconductivity, Bulk electroconductivity Electron emission, Photoconductivity, Charge separation Interface charge transfer
Optical	Reflection Absorption Scattering Emission
Thermal	Thermal conductivity Thermal reaction
Mechanical	Friction, Internal friction Wear Mechanical strength Heat resistance Creep
Biological	Biocompatibility Touch

空と接した表面の場合のみが特例であり、多くの技術があるが、固液界面では少なくなり、固固界面ではごく限られた方法だけが使えるにすぎない。そのため、様々な工夫がなされている。大部分は、機械的・物理的あるいは化学的手段で試料表面を削りとり界面を露出させて測

定する。界面を見るには不可欠といってよいプロセスであり、本特集では“界面を出す”技術としてとりあげられている。界面を出す技術は現在深さ方向に削り取る方法のみといってもよく、任意の形状をした界面を、そのままの状態で露出させることはできない。いわば界面の断面をみているにすぎない。たまたま界面が平面状であれば、全界面を露出させることも不可能ではなく、機械的な破断、化学的なエッチングにより一方の相が選択的に除去されて運よく界面が露出する場合もある。金属材料の破断面や、溶剤で塗料を除いた材料表面はそのようなケースである。しかし、これらは例外的である。

評価の方法は、もしも界面を露出できればかなり豊富である。その場合、平面として界面が出るならば測定法に制約は少ないが、そうでないときは、局所分析（微小部分分析、マイクロビームアナリシス）が要求される。測定法は多くの種類がある。主要なものはイオン、電子のプローブで試料表面を走査し、発生する信号をイオンや電子を媒体としてとり出す方法である。そのほか多くの手段が実用化されている。新しい測定法を考えるためには、新しいプローブと信号の組合せが必要である。将来への予測に資するように考えて測定法をまとめたものが **Table 4, 5** である。実用上の観点から分類したものでプローブ、信号ともに9種類に分類してある。イオンと化学種は相当重なっているがこの場合、試薬あるいは反応物質として用いるときを化学種と考える。また光子と電場・磁場、あるいは機械振動と熱もミクロに考えれば共通したものがあるが、実際上は分けて考えた方が便利である。これらの図は、情報が発生する基本的段階をもとに分けてあり、主として非弾性的相互作用を **Table 4**

Table 4 Combination of probes and signals through absorption and reaction

Signal Probe	Chemical species	Ion (free)	Electron (free)	Neutral particle (free)	Photon	Heat	Electric field	Magnetic field	Mechani- cal field
Chemical species	CA $\sigma(P)$	CIMS	PIES	MBSS	Chemical lumi- nescence	ΔH_{ads}			
Ion (free)		INS SIMS		SNMS	PIXE GDS				
Electron (free)		SSMS ESDI	EELS AEM SEM, TEM	ESDN	CL EPMA APS	EAM			EAM
Neutral particle (free)		FABMS	MDS (PIES)	MBSS					
Photon		PD LIMS (LAMMA)	XPS CEMS UPS OSEE AES, PEM		UV, LMA VIS, γ -ray IR, SERS X-Ray	PAS PTD			PAS
Heat			TSEE		IR	Thermal Analysis			
Electric field		FDMS Atom Probe	FEM	FIM	GDS		IETS STM NMR, ESR	NMR ESR	
Magnetic field							NMR ESR	NMR ESR	
Mechanical field			EXES		Tribo- lumines- cence				Ultra- Sonic Abs. Internal friction DMA, AE

Table 5 Combination of probes and signals through diffraction, scattering and reflection

Signal Probe	Chemical species	Ion (free)	Electron	Neutral particle	Photon	Heat	Electric field	Magnetic field	Mechani- cal field
Chemical species	MBSS								
Ion (free)		ICISS RBS, ISS							
Electron			HEED RHEED LEED						
Neutral particle				Neutron small angle scattering					
Photon			Standing wave XPED PED SEXAFS		Standing wave XRD (Raman) EXAFS ELL TRXRF GIXRF				
Heat									
Electric field									
Magnetic field									
Mechanical field									Acoustic micros- cope

Table 6 Combination of Probes and Signals

AES	: Auger electron spectroscopy		
APS	: Appearance-potential spectroscopy		
CA	: Chemical analysis		
CEMS	: Conversion electron Mössbauer spectroscopy		
CIMS	: Chemical ionization mass spectroscopy		
CL	: Cathodoluminescence		
ΔH_{ads}	: Heat of adsorption measurements		
EAM	: Electron beam acoustic microscopy		
ELL	: Ellipsometry		
EELS	: Electron energy-loss spectroscopy		
EPMA	: Electron probe micro-analysis		
ESDI	: Electron-stimulated desorption of ions		
ESDN	: Electron-stimulated desorption of neutrals		
ESR	: Electron spin resonance		
EXES	: Exoelectron spectroscopy		
FABMS	: Fast atom bombardment mass spectroscopy		
FDMS	: Field desorption mass spectroscopy		
FEM	: Field emission microscopy		
FIM	: Field ion microscopy		
FIM-APS	: Field ion microscopy-atom probe spectroscopy		
GDS	: Glow discharge spectroscopy		
GIXRF	: Grazing incidence X-ray fluorescence		
HEED	: High energy electron diffraction		
ICISS	: Impact collision ion scattering spectroscopy		
IETS	: Inelastic tunneling spectroscopy		
INS	: Ion neutralization spectroscopy		
IR	: Infrared spectroscopy		
IRAS	: Infrared reflection absorption spectroscopy		
ISS	: Ion scattering spectroscopy		
LAMMA	: Laser microprobe mass analysis		
LEED	: Low energy electron diffraction		
LMA	: Laser micro-analysis (mass spectroscopy)		
		MBSS	: Molecular beam surface scattering
		MDS	: Metastable-Atom Deexcitation spectroscopy
		NMR	: Nuclear magnetic resonance
		OSEE	: Optically stimulated exoelectron emission
		PAS	: Photo-acoustic spectroscopy
		PD	: Photodesorption
		PED	: Photoelectron Diffraction
		PEM	: Photoelectron microscopy
		PIES	: Penning ionization electron spectroscopy
		PIXE	: Particle induced X-ray emission
		PTD	: Photo thermal deflection
		Raman	: Raman spectroscopy
		RBS	: Rutherford backscattering spectroscopy
		RHEED	: Reflection high energy electron diffraction
		SAM	: Scanning Auger microscopy
		SERS	: Surface enhanced Raman scattering
		SEM	: Scanning electron microscopy
		SEXAFS	: Surface EXAFS
		$\sigma(P)$	: Adsorption isotherm measurements
		SIMS	: Secondary ion mass spectroscopy
		SNMS	: Secondary neutral atom mass spectroscopy
		SSMS	: Spark source mass spectroscopy
		STM	: Scanning tunneling microscopy
		TEM	: Transmission electron microscopy
		TRXRF	: Total reflection X-ray fluorescence
		TSEE	: Thermally stimulated exoelectron emission
		UPS	: Ultraviolet photoelectron spectroscopy
		XPED	: X-ray photoelectron diffraction
		XPS	: X-ray photoelectron spectroscopy
		XRD	: X-ray diffraction (glancing incidence)

に、回折、散乱を Table 5 に入れた。また中間的な分類に属するものは重複して記載してある。筆者の不十分な知識で分類しているため、欠落しているものも多いと思われるが、図中の空白部分は、新しい測定法が生まれる可能性を残しているところであり、読者によりそれが埋められることを期待したい。測定法の略語は Table 6 に示してある。なお、Table 4, 5 中で photon-photon の組合せの部分は非常に多くの方法があるので関与する photon の種類のみを示した。これには各種の吸収スペクトル、発光スペクトル、反射スペクトルなどが含まれる。 γ 線領域ではメスbauer効果などが含まれる。

三次元の界面評価は極めて困難であるが、若干の方法が試みられている。Computer Tomography (CT) はその一つである。また音波（機械振動あるいは熱、フォノン）を利用する方法も可能性をもっている。さらに完全に近い結晶では Lang 法などの X 線回折による Topography も界面へのアプローチといえる。しかし、現実問題となるような非常に薄い界面に適した方法はほとんどない。別のアプローチとしてバルク分析の手法を使う試みがある。これは高分子などで利用されている。界面にある原子の状態がはっきり他の部分と区別できるとき、たとえば NMR のシフトが出るような場合、特定

のピークの強度比をもって界面の比率におきかえられる。IR 吸収でも同じような方法がある。このように、界面に関して明確なモデルが存在するときは、そのモデルによって予想されるバルクの測定値から界面を間接的に測定できる。勿論、仮定したモデルによる推定値であることを忘れると大きな誤りをおかすことになる。

3. 各分野における界面

界面は異なる相の接する面である。この定義は簡単にみえるがなかなか難しい。異なる相の考え方が分野により大いに異なる。実際の技術的な分野での比重を考慮して主な例をあげると

半導体関係：

1. 半導体-真空
2. 半導体-金属
3. 半導体-半導体（ヘテロおよびホモ，他成分，たとえばOの添加によるものなど）
4. 非晶質-結晶
5. ポリタイプ界面
6. 歪超格子

金属セラミックス関係：

1. 結晶-結晶（結晶の方位の差，粒界の傾角）

有機関係（とくに高分子）

1. 高分子-高分子（含ミクロ相分離）
2. 結晶-非結晶
3. 界面架橋の界面（ブロック共重合，グラフト共重合を含む）
4. 高分子-他物質（とくに複合材料）

その他

1. 下地-中間層（プライマー，カップリング剤）-塗料など

上記の分類からもわかるように、界面は分野により様々の視点があり、異なる相の接する面という単純な表現では不十分である。界面層を考え、その形状（厚さと形）を一つのパラメータとして考えるのが良いと思われる。

4. 界面の制御

界面の制御は特性発現のために不可欠である。しかしながら界面の制御は非常に難しい。とくに実用上、大きな割合を占める固・固界面の制御はほとんど手段がない。熱処理により特定成分を粒界に析出させるのが可能

なほとんど唯一の方法である。逆に粒界に存在する成分を粒内に吸収させることもあるが、いずれにしても平衡を利用して粒界と粒内間の物質移動を行う。また特定の成分を加えて制御することもある。たとえば鉄鋼中にMnを添加し粒内にMnSを生成させてSの粒界への移動をおさえるのはその一例である。第三元素あるいは放射線照射による欠陥など化学的・物理的成分を制御し、粒界へ特定成分を集中あるいは粒界から排除することもある。場合によっては熱平衡状態ではなく非平衡での制御も試みられる。粒界を一つの成分として扱い、特定の面（粒界と傾角）がもつ親和性を利用し、目的成分を集中あるいは置換排除することもある。しかしいずれにしても自由な制御は未だ困難で、今後に残されている大きな課題である。また界面の形状（三次元的形状）も未だ自由な制御からはほど遠く、界面の形状と成分の制御は今後の大きな研究分野であり、同時に技術的にも期待される分野でもある。

一方、界面の制御が非常に進歩しているケースもある。それは主に半導体工業であり界面が生成してから制御するのではなく、CVD (chemical vapor deposition) などにより順次多層構造を形成する方法である。この場合は実際上表面の制御と同じことになる。単結晶の場合あるいは一方が平面のときはPVD (physical vapor deposition), CVDと手段は多く自由度は大きい。セラミックスのような場合は粉体が多く、かなり難しくなる。それでも原料の粉末（微粒子あるいは超微粒子）の表面を加工し、それを焼結するような方法は自由度が多い。液相からの析出を伴うものは、その過程で界面の成分を制御する。要するに界面の制御を表面制御におきかえて困難を避ける。このアプローチは前出“表面の改質”¹⁾に詳しい。

5. ま と め

界面の評価と制御は材料科学にとり非常に重要である。しかし実際上大きな比重を占める固・固界面は直接の評価・制御が困難である。この困難は現在の技術的段階では製造プロセスでの、あるいは評価プロセスでの表面の制御と評価におきかえて解決している。

文 献

- 1) 西山誼行：“表面の改質”，日本化学会編，化学総説 No. 44, (学会出版センター，1984). p. 2.