真空・薄膜徒然草 14

金 原 粲^{*1}

Gleanings from My Research on Vacuum and Thin Films 14

Akira KINBARA^{*1}

^{*1}Institute of Industrial Science, The University of Tokyo

(Received June 11, 2011, Accepted August 6, 2011)

46 ヤングさん

薄膜の核形成過程に関しては多くのモデルが出され、1960～1970年代にかけて一時は薄膜研究者の関心の中心的課題となったこともあった。これについては、項を改めて記すことにするが、その中で行われた精緻な議論は、コップの中の嵐のようなところがあった。現在はあまり省みられることがなく、一種の回帰現象で19世紀はじめに公にされたヤングの式が核形成のモデルの説明になっている。この式は、最近需要を増してきた親水、撥水性薄膜の性能評価にも頻繁に使われるようになった。この式について感想を述べてみたい。

今まで過去の物理学の巨人といえる人達の名前を並べてきたが、それらの巨人たちは雲の上から私を睨んでいた。私個人の目から見ると、それより少しだけ低いところにいる小さ目の巨人の方が直接的な接触は多く、そういう一人に、ヤング (T. Young) がいる。接触が多い分、親しみと有り難味を強く感じて、ヤングさんといいたくなる。

ヤングといえば、光が波動であり、しかも横波であることをはじめて唱えた人として知られており、それを証明する2重スリットによる光の干渉実験は学生実験でおなじみである。また、物質の弾性を表すフックの法則における比例係数がヤング率と呼ばれるのはご存知だろう。この人は14歳でニュートンの「プリンキピア」を読破したほどの早熟で、しかも恐ろしいほど博学多才であった。言語学者、考古学者として、シャンポリオンに先立って大英博物館所蔵品の目玉であるロゼッタ石に書かれたヒエログリフの一部 (プトレマイオスなど古代の王の名前) を解読したと伝えられる。また眼科医として光の3原色説をはじめて唱えたそうである。ヤングは多才なだけに、一方で物理学に関する論理の展開に飛躍や曖昧さがあるという指摘もある。しかし薄膜の核形成過程を分類する際に、表面張力の釣り合いを記述したヤングの式は今でも有用とされている。ヤング自身は固体表面上の液滴の安定性に関して彼の導いた公式が固体薄膜の核形成にまで適用できると考えたとは思えないが、彼の意図とは関わりなく、それによって薄膜形成の初期過程の分類がされるようになった。

47 表面張力の矢印？

ヤングの式として知られている式は、私もたしか高校生のとき、物理か化学の授業で聞いた覚えがある。ただ、ヤングの原論文というのは私のような科学史の素人で、現役を引退しているものにはきわめて入手しにくく、ヤング自身がどう考えたかわからない。ヤングの論文は

T. Young: Phil. Trans. R. Soc., 95 (1805) 65.

に“An Essay on the Cohesion of Fluids”という表題で掲載されているようだが、不幸にして、私の検索可能な電子ジャーナルで追跡できるのはここまでである。やや緊張感に欠ける表題だが、full text をプリントすることはできず、内容の解説は後世の研究者任せである。

念のためだが、以下で述べる表面 (Surface) とは気相または真空と凝縮相との間の境界で、界面 (Interface) とは2つの凝縮相間の境界のことである。

ヤングの式は固体表面上の液滴の形 (形といっても要するに球帽状の液滴の接触角のことだが) をきめる式で、多くのテキストでは図10(A)に示されるような図形中の記号を使って、以下のように書かれるのがふつうである。

$$\gamma_s = \gamma_{fs} + \gamma_f \cos \theta \quad (1)$$

ここで、 γ は表面張力 (Surface Tension) と呼ばれる量で、添え字の s, f, fs はそれぞれ基板表面、薄膜表面、薄

図10 ヤングの式の説明図(A)表面張力のつりあい？
(B)表面積の変化

^{*1} 東京大学生産技術研究所
(〒153-8505 東京都目黒区駒場 4-6-1
TEL/FAX 03-5452-6131 e-mail: kinbara@iis.u-tokyo.ac.jp)

膜・基板間界面を表す。この図を引用しているテキストには図10(A)の中の γ の存在を示す太い直線の先端に、矢印の記号がつけられることが多く、これらの量がベクトル量であることを示しているように見える。

石鹸水の表面に力が現れることは、石鹸膜を作ること実感されるが、固体でできた基板の表面にも張力が存在するという認識がヤングに有ったのか、何が何に及ぼす力かを認識した上でヤング本人が矢印を付けたのだろうか。よく分からないままに、手元の本棚にあった矢印付きの図の載っているテキストを挙げて見る。(頁は図の掲載頁)

水島宜彦他編：薄膜物性工学・界面物性工学（オーム社，東京，1968）p. 345.

D. M. Brewis ed.: *Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals* (Applied Science Publishers, London, 1982) p. 127.

D. L. Smith: *Thin-Film Deposition* (McGraw, Inc., New York, 1996) p. 154.

テキスト中では、この式は基板とその上の物体との接点における Force balance (力のつり合い) を表すと書いてある。しかし、一目瞭然であるが、少なくともこのように書かれた表(界)面張力 γ を表す3つのベクトルを合成しても、バランスはしない。

ベクトルという意味でヤング自身が矢印をつけたのかどうか分からないが、表面張力を考えたとき、中高生などが試みることもある石鹸膜の表面張力実験のような針金でできた枠に張られた膜を思い浮かべていたのかもしれない。石鹸膜のように極端に言えば表面だけしかないような液体は、他の物体に接すると力を及ぼすことが観測され、このような力を表面張力と名づけたのであろう。

枠に張られた石鹸膜には表裏があって両表面で針金を引っ張るが、このとき両面からの合力は、膜面内にあると考えるのは対称性から考えて自然である。しかし、片方の面だけの表面張力の向きが面内にあるという根拠は明確でない。それにも関わらず、なぜか表面張力は片面だけでも膜面内方向を向くという思い込みが定着した。さらにそれが固体表面にまで拡大した理由は全く分からない。

ヤングには問いただしたいことはいろいろあるが、矢印に関する疑問はさておき、(1)式の形そのものは、今は広く流布されているように見える。

48 ギブスエネルギー

ヤング(1773年生)は熱力学の創始者の一人といえるクラウジウス(R.J.E. Clausius: 1822年生)より半世紀も前の生まれであるから、いくら天分に恵まれていても内部エネルギー、エントロピー、自由エネルギーなどの概念を持てたとは思えない。したがって液滴の安定性などの説明は力の平衡という考えだけで行おうとしたのであろう。しかし安定性は核を含む系に仮想的な変形を準静的に加えたとき、ギブス自由エネルギー(以下、自由を省略) G 極小の条件から決めるべきと考える。ただし私の熱力学の知識は、ほとんどは3次元理想気体に関するものに過ぎず、核という固体に表(界)面という2次元の物体が関係する系の平衡を、その

貧しい知識で考えることになる。

表面物理学では、2つの異なる相が接するときにはその境界にあたる表(界)面近傍には固有の相が現れ、その存在によって系に固有の表(界)面過剰量が発生するとする。これは経験的にも容認できる仮定である。

G はよく知られているように

$$G = U + pV - TS \quad (2)$$

で与えられる。記号は通常の使用法に従っているが、簡単化のため仮定を導入するのでコメントが必要である。

まず、理想気体の熱力学で使われる概念は、固体でも使われるとする。熱平衡を考えるとときに必要な仮想的な形状変化において、固体内部の内部エネルギー U 、圧力 p 、体積 V 、絶対温度 T 、エントロピー S はすべて変わらないと仮定する。そして、 G の中の表(界)面の存在によって生じる表面過剰量 G_s , G_f , G_{fs} だけが仮想的形状変化の中で影響を受けるとする。 G_s , G_f , G_{fs} の中には、形式的には圧力と体積の項が入るが、表(界)面の体積は0と考え、 pV の項は考えない。したがって、表(界)面に関する限りギブスエネルギーはヘルムホルツエネルギーと同じになる。

核に仮想的に微小な変形を加えても G のバルク部分は変化しないと仮定した。そうすると、変化するのは核と基板の表面積と核・基板間界面の面積だけであるから、 G_s , G_f , G_{fs} は表(界)面に局在していると見なし、表(界)面の面積だけを計算すれば安定条件を求められることになる。図10(B)に示したように基板上の球帽状の薄膜の核が体積を変えずに少し変形して基板・薄膜間界面の面積が dA だけ増えたとする。計算は2次元的に行うので、球帽というよりかまぼこ型を想定していることになるが、球帽とかまぼこの違いは無視する。

薄膜・基板間界面の面積が dA だけ増えたのであるから、基板表面の面積は dA だけ減少する。したがって両者を合わせたギブスエネルギーの変化は、

$$G_{fs}dA - G_s dA = (G_{fs} - G_s)dA$$

である。また薄膜・基板間界面の面積が変化したために球帽が少し変形し表面積は図10(B)からわかるように近似的に $dA \cos \theta$ だけ増えるから、 G_f の増分は

$$G_f dA \cos \theta$$

となる。したがって系全体のギブスエネルギーの増分 dG は

$$\begin{aligned} dG &= (G_{fs} - G_s)dA + G_f dA \cos \theta \\ &= (G_{fs} - G_s + G_f \cos \theta)dA \end{aligned}$$

となる。熱平衡状態では系全体のギブスエネルギーが極小、すなわち $dG=0$ であるから、

$$\begin{aligned} G_{fs} - G_s + G_f \cos \theta &= 0 \\ G_s &= G_{fs} + G_f \cos \theta \end{aligned} \quad (3)$$

が得られる。ヤングが考えた表(界)面張力 γ とは表(界)面ギブスエネルギー G のことだと考えれば、ヤングの式は、ヤングの考えとは異なるかもしれないが、結果としてギブスエネルギー極小という条件を示す式であり、図10(A)の矢印はただ存在を明確にするだけの記号だと思えばよいということになる。

49 正しいような、そうでないような

表面に関する物理量を、専門家の記述（たとえば“前田正雄他著：表面工業講座〈2〉表面の一般的物性（朝倉書店，東京，1971）”の〔第1章 表面の熱力学〕）を参考に挙げて見る．以下，表面だけ挙げるが，“表面”はそのまま“界面”に置き換えられる．

表面自由エネルギー G_s ：等温，等圧で，物体表面に新しい表面を準静的に作り出すのに必要な仕事．

表面張力 γ ：等温，等圧で，物体表面に単位面積を新しく準静的に作り出すのに必要な単位長さあたりの力．方向を持つベクトルと考えて，ここで $\gamma(\gamma = |\gamma|)$ と記して見る．この数値は表面自由エネルギーの数値と一致．新しく面積 dA の表面ができたとする， dA を面積変化の方向を持つベクトルと考えて $dA(dA = |dA|)$ との内積をとり

$$dG_s = \gamma \cdot dA.$$

表面エネルギー U_s ：表面の存在によって過剰に現れる内部エネルギー．すなわち $G_s = U_s - TS_s$ (S_s は表面エントロピー)．これはよく表面自由エネルギーと混同されるが内部エネルギーのこと．

固体の場合，表（界）面の面積を仮想的に変えるとき，原子配列，原子数密度や物性など表面の状態が変わらない変え方と，フックの法則に従うような弾性的な歪を生じる変え方がある．後者の場合， γ は面積 A の拡大と共に増加するので，面積 dA を新しく作るのに必要な仕事 dW_s は γ と A の関数になり，

$$dW_s = dG_s = d(\gamma \cdot A) = \gamma \cdot dA + A \cdot d\gamma$$

$\gamma // A$ の場合は絶対値だけ考えて

$$\frac{dG_s}{dA} = \gamma + A \left(\frac{d\gamma}{dA} \right)$$

となる．さらに核がただ基板の上に載っているだけで， γ が A に依存せず，仮想的変形で基板に弾性的歪みを生じないとすれば

$$G_s = |\gamma|A = \gamma A$$

という結果になる．表面張力とギブスエネルギーとは，一方が力というベクトル量で他方がスカラー量になるというところで混乱が起きる．表面張力といっても平衡状態ではそれと表（界）面上の移動距離とのスカラー積が考察の対象になるのだから，ヤングの式は表（界）面張力間の釣り合いを表すなどとはいわず， γ は単位面積当たりの表（界）面ギブスエネルギーで，ヤングの式はその極小を表す条件式といえ誤解はない．

ヤングの式は液滴の形を説明する古典的公式だが，それが核形成という固体に関わる現象の解釈にも使われ，“濡れ”という概念の導入で理解できると信じられた．先に

A. Kinbara: J. Vac. Soc. Jpn., 53 (2010) 696.

で述べた薄膜形成の3態の説明にも使われている．ただ，この式が固体薄膜の核形成にまで拡張できるかは実験的に証明されているわけではない．この式が正しいのか正しくないのか，実ははっきりせず，定性的な説明に都合がよい式という理由だけで多用される．式を特徴付ける固体の表（界）面自由エネルギーや接触角の信頼できる値などほとんどない，などといったら，専門家にお叱りを受けそうだが，だとしたらぜひ，シリコンやガラスの表面自由エネルギー，その上のガリウムや砒素の接触角の信頼できる値をご教示頂き，核形成におけるヤングの式の正しさを示してもらいたいものである．（つづく）