メニスカス2次元曲面解析と固相—融液間の濡れ性評価への応用

建林 洋祐*・丹下 学*2・澁田 靖*3・池田 実*3・鈴木 俊夫*3・神保 至*4

Numerical Simulation of Two-dimensional Meniscus Surface and Its Application to Estimation of Wetting Behavior between Solid Substrate and Melt

Yosuke TATEBAYASHI, Manabu TANGE, Yasushi SHIBUTA, Minoru IKEDA, Toshio SUZUKI and Itaru JIMBO

1. 緒言

溶接、鋳ぐるみ・複合化、溶湯と耐火物の反応など、固相と融液の濡れ現象は高温プロセス制御にとって重要である。一般に、融液の表面張力は液滴法、円環法プレート法、浮遊液滴振動法などにより測定される¹⁾。また、基板と融液の濡れ角は基盤と融液の濡れ部の形状を直接観察により求められる。これらの方法では融液形状に対称性を仮定した解が求められるので¹⁻³⁾、メニスカス1次元曲線と基板の交点位置の測定が精度を決める。また、融液が基板反応する場合には基板—融液界面が移動するため、金属とその合金融液系などへの適用は難しい。前報⁴⁾で示したように、わずかに過冷したシリコン合金融液がシリコン板結晶に接すると、融液は濡れにより上昇、数秒後には力学的平衡に達し、一定のメニスカス形状を保つ。また、基板に対する融液濡れ先端の形状（以下、メニスカスエッジ）は実験後にも明瞭に観察できる。したがって、このメニスカスエッジ形状を3次元数値解析により求めれば、短時間の浸漬実験により基板と融液の濡れ角とともに表面張力を評価することもできる。本研究では、基板に濡れる融液のメニスカス2次元曲面形状を求める数値解析方法を示し、その解析の妥当性をガラス板—水のメニスカス形状測定結果との比較により確認する。さらに、Si-45wt%Ni合金にシリコン単結晶基板を接触させて得られるメニスカスエッジ形状を測定し、解析とのフィッティングにより濡れ角と表面張力の評価が可能であることを示す。

2. メニスカス2次元曲面の解析方法

基板と接した融液メニスカス形状は、無限遠方融液水平面と基板との濡れ境界条件下で求めた自由エネルギー汎関数 G を最小化するものとして決定される。これを求めるには融液の表面張力と密度に加え、基板—融液間の界面エネルギーと基板の表面張力が必要となるが、この二つは濡れ角と力学的釣り合い条件で消去されるため、自由エネルギー汎関数は次式となる。

$$G = \sigma \left(\int_S dS - \cos \theta \int_{S_w} dS_w \right) + \rho g \int_V z dV \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 g は重力加速度、 ρ は融液の密度、 σ は融液の表面張力、 S 、 S_w 、 V は気液界面、固液界面の面積と体積を表す。本研究では(1)式を以下の方法で離散化し、数値解を求めた。メニスカス形状および基板形状を円柱座標系 (φ, z) での z 軸からの距離 $r=r(\varphi, z)$ 、 $r_w=r_w(\varphi, z)$ とし、Fig. 1(a)に示す離散化により φ_i, z_j における $r_{i,j}$ 、 $r_{w,i,j}$ とした。これを用いて(1)式各項の積分を微小面積要素、体積要素の和として表す。

$$G \approx \sum (\sigma(\Delta S - \cos \theta \Delta S_w) + \rho g \Delta V z) \quad \cdots \cdots (2)$$

また、 $r_{i,j}$ を微小量 $\delta r_{i,j}$ 変化させた場合の G 変化量 $\delta G_{i,j}$ が次式で求められる。

$$\delta G_{i,j} = \frac{\partial G}{\partial r_{i,j}} \delta r_{i,j} = \sigma(\delta S_{i,j} - \cos \theta \delta S_{w,i,j}) + \rho g \delta V z_{i,j} \quad \cdots \cdots (3)$$

ここで、 $\delta S_{i,j}$ 、 $\delta S_{w,i,j}$ 、 $\delta V z_{i,j}$ は点 $r_{i,j}$ を $\delta r_{i,j}$ 変化させたときの S 、 S_w 、 V の変化量。Fig. 1(b)は、1次元でのメニスカス形状の変化を模式的に示す。 r を δr 変化させた場合に G が減少する方向に $r_{i,j}$ を変化させる計算を繰り返し、 G が最小となる $r_{i,j}$ を決定する。なお、メニスカス自由表面上の点 (φ_i, z_j) を固定して r 方向にのみ移動するが、メニスカスエッジ上の点 $r_{\text{edge}}(\varphi, z_{\text{edge}})$ には z 方向の自由度を与え、変数 $z_{\text{rate}}(0 < z_{\text{rate}} \leq 1)$ を用いて z と $z + \delta z$ の間の値をとることで滑らかなエッジ形状が計算できる。解析は二つの計算から構成される。まず、初期値として基板形状、初期メニスカス形状 $r_{i,j}^0$ 、表面張力 σ 、濡れ角 θ 、単位体積重量 ρg を与える。ここで変数は $r_{i,j}^k$ と角度 $\varphi = i$ でのエッジ高さ z_i^l 、および2変数に対応する緩和係数 $\alpha_{i,j}^k$ 、 β_i^l の4つとなる。次に、あるメニスカス形状からの点 $r_{i,j}$ の変化に対する G 最小化の計算を行う。ステップ k でのメニスカス形状が与えられると、点 $r_{i,j}^k$ を用いて面積要素 ΔS^k 、 ΔS_w^k 、体積 ΔV^k を計算できるので、これを(2)式に代入し G^k が求められる。点 $r_{i,j}^k$ が微小量 $\delta r_{i,j}^k$ 変化したときの G^k の変化量 $\delta G_{i,j}^k$ が(3)式より計算できる。次に、 $r_{i,j}^{k+1}$ を次式に従って G^k 減少の方向に変化させる。

$$r_{i,j}^{k+1} = r_{i,j}^k - \alpha_{i,j}^k \cdot \frac{\partial G^k}{\partial r_{i,j}^k} \quad \cdots \cdots (4)$$

平成21年8月24日受付 平成21年11月26日受理 (Received on Aug. 24, 2009; Accepted on Nov. 26, 2009)

* 東京大学大学院生（現：住友金属工業（株））(Graduate Student, The University of Tokyo, now Sumitomo Metal Industries, Ltd., 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113-8656)

*2 東京大学大学院新領域創成科学研究科人間環境学専攻 (Department of Human and Engineered Environmental Studies, Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo)

*3 東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻 (Department of Materials Engineering, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo)

*4 東海大学工学部材料科学科 (Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University)

Fig. 1. (a) Schematic image of the discretization of the system by cylindrical coordinate system. (b) Schematic images of the changes in volume, ΔV_z , and surface, ΔS and ΔS_w , due to the change of the position, r .

以上の操作をメニスカス上のすべて点 (i, j) で行い、 G が収束するまで繰り返す。なお、上式では計算の短縮と振動を防ぐため、 $r_{i,j}^k$ の変化率により決定する緩和係数 $\alpha_{i,j}^k$ を導入した。 G の収束後、エッジ高さ z_i^l の変化に対する G 最小化の計算を行う。ステップ l での各点エッジ高さ z_i^l が微小量 δz_i^l 変化したときの G_i^l の変化量 δG_i^l を計算し、(4)式と同様に最適化した緩和係数を用いて G_i^l が減少する方向に z_i を変化させる。ここで、メニスカスエッジ形状は基板中央で上に凸となる条件で制限している。 G が収束するまでエッジを変化させるたびに前述の計算を繰り返し、 G が収束し、かつ、エッジ高さに変化がなくなった時の $r_{i,j}$ が求めるメニスカス形状となる。なお、解析の収束性、精度、計算時間効率については別報に詳述する。

上記解析の妥当性を検討するため、水とガラス基板の濡れ挙動の観察実験を行った。Arバブリング脱気イオン濾過蒸留水をシャーレに入れ、アセトンおよびアルコールで洗浄した $18 \times 18 \times 0.21$ mmのカバーガラスを鉛直に浸漬、緩やかに上昇させてメニスカス高さが最大となった時点で、長辺方向、短辺方向、斜め上方向からメニスカス形状を撮影した。Fig. 2に実験で得られたガラス板に濡れる水のメニスカス形状の画像を示す。長辺、短辺でのメニスカスエッジは上に凸の滑らかな曲線を呈するが、コーナー部でメニスカスエッジが不連続となる。Fig. 3は実験と同条件での解析により得られた結果を示す。計算条件は密度 1.0×10^3 kg/m³、要素数 252×101 、 ϕ 方向刻み $6.16 \times 10^{-4} \sim 0.12$ rad、 z 方向刻み 2.50×10^{-5} m、融液水平面端部の境界条件は $r_{i,1} = 100$ mで $z_{i,1} = -0.0125$ mmとした。なお、 ϕ の分割を均等にするとメニスカスエッジ形状を正確に再現できないため、基板上では等間隔、基板端部に近づくにつれ分割を小さくした。Fig. 3(a), (b), (c)は実験画像に対応したものであるが、長辺方向、短辺方向のいずれも実験とほぼ同じメニスカス形状が得られ、コーナー部でのメニスカス不連続性も正しく再現されている。また、長辺中央のメニスカスエッジ高さでの誤差最小となる表面張力と濡れ角を求めたところ、表面張力 0.07 N/m、濡れ角 20° となった。この値は表面張力 $0.072 \sim 0.073$ N/m⁵とほぼ一致している。また、メニスカス形状観察に先立ち液滴法で測定したカバーガラスと水の濡れ角の値は $16 \sim 28^\circ$ であることから、本解析の妥当性が確認できる。

Fig. 2. Experimentally observed meniscus shape of water in contact with glass plate. (a) Wide-side view, (b) short-side view and (c) bird's-eye view.

Fig. 3. Numerically obtained meniscus shape of water in contact with glass plate. (a) Wide-side view, (b) short-side view and (c) bird's-eye view.

3. シリコン結晶—Si-45wt%Ni 合金融液間の濡れ性評価の試み

シリコン基板に対するSi-45wt%Ni合金融液の濡れ挙動を実験で求めた。実験には前々報⁴⁾と同様の装置を用いた。試料はSi-45mass%Ni合金とし、半導体シリコンスクラップと純度99.99%ニッケルの所定量を内径16 mmの高純度アルミナるつぼ(組成: 95%Al₂O₃-3%SiO₂, 内径: 16 mm, 高さ: 30 mm)に挿入、加熱溶解した。Si-45mass%Ni合金の液相線温度は1473 Kであるが、各実験に先立ち試料の液相線温度を確認した。ここでは、1 K/minの加熱速度でおおよそその液相線温度を見積もり、その温度付近で数分~数十分保持し、表面に浮遊するシリコン固相が融解も凝固もせず、その形状を保つ温度を液相線温度とした。なお、熱電対取り付け位置により液相線温度はわずかに異なったが、同一実験内での変化は2 K以内であった。シリコン結晶には、結晶軸(111)厚さ0.385 mmのSiウェーハを鉛直結晶方向が(211)となるように 5×30 mmの板状に切り出し、アセトンおよびアルコールで洗浄したものを用いた。なお、前報での多くの観察事例からメニスカスエッジ形状は基板表面の状態に鈍感であるため、酸化膜除去などは行っていない。これ容器上部フランジに設置した直線導入機先端の銅製ホルダーに接続し、これを緩やかに降下させてシリコン結晶と融液を接触させた。なお、実験後の基板底部は観察できないので、メニスカスエッジ高さの測定基準として底部から5 mmの位置にマーカーを施した。シリコン結晶を合金融液に接触させ、約10秒保持後にシリコン結晶を引き上げた。付着した融液はそのまま凝固するが、結晶表面にはFig. 4に示すようにメニスカスエッジが観察できる。この撮影画像より巾方向のメニスカスエッジ高さを読み取り、解析結果と比較した。なお、メニスカスエッジ高さには0.5 mm程度の差があるほか、板巾方向の対称性にもばらつきがみられた。そこで、3回の実験の各試料の21カ所でエッジ高さを測定、各位置でのエッジ高さ平均値を求め、この値と解析値の差を実験値で除した値の2乗の総和を誤差として、これが最小となる組み合わせとして濡れ角と表面張力を評価した。なお、計算条件は密度 3.7×10^3 kg/m³、要素数 252×101 、 ϕ 方向刻み $6.16 \times 10^{-4} \sim 0.12$ rad、 z 方向刻み 2.50×10^{-5} mとした。

Fig. 5の(a)および(b)は、表面張力値に対するとそのときの濡れ角を示す。誤差が最小となる表面張力および濡れ角の値はそれぞれ1.3 N/m、 71.8° となる。なお、図に示すように 1.3 ± 0.2 N/mの範囲における誤差の差異は小さく、表面張力と濡れ角の誤差は少なくとも10%程度であろう。なお、Fig. 6に上記の値を用いた解析により得たメニスカ

Fig. 4. Photograph of a specimen after the experiment. The wetting front of the melt is clearly observed as the meniscus edge line. The remaining melt is solidified during the cooling after the experiment and dendrites are observed on the surface.

Fig. 5. Results in the fitting of numerical results to experiments: (a) variation of normalized square error and (b) variation of contact angle as a function of the surface tension.

Fig. 6. Comparison between experimental results and numerical result using the values of surface tension and contact angle obtained by fitting.

スエッジ形状と実験の比較を示すが、両者はよく一致している。なお、シリコンとニッケルの表面張力値報告例は多く、融点近傍での表面張力および表面張力温度依存性は、シリコンで $0.721 \sim 0.825 \text{ N/m}^{6-12}$ 、 $-0.16 \sim 7.5 \times 10^{-4} \text{ N/m K}^{11-17}$ 、ニッケルで $1.69 \sim 1.87 \text{ N/m}^{13-17}$ 、 $-3.3 \times 10^{-4} \text{ N/m K}^{13}$ 、 $-2.8 \times 10^{-4} \text{ N/m K}^{15}$ とされる。Si-Ni 合金融液の表面張力を単純に構成原子の比とし、これらの平均値より求めた値は約 1.15 N/m となる。また、Kence の報告¹⁸⁾のニッケル濃度依存性、温度依存性の値より求めた表面張力は約 1.0 N/m となる。したがって、ここで求めた値はこれらに比べ大きい、これは主として実験の誤差であろう。すなわち、基板を上部ホルダーにピンで固定しているため基板底部とメニスカスの平行が保証されず、メニスカスエッジが基板に対して傾斜することが避けがたく、誤差の要因となっている。また、本実験では酸素分圧を制御しておらず、これも文献値との差異の要因となっている可能性がある。シリコン合金融液とシリコン結晶の濡れ角についての報告例はないが、表面張力、表面エネルギー¹⁹⁾、固液界面エネルギー²⁰⁻²³⁾から推定できる。ただし、報告値のばらつきは大きく、推定濡れ角の範囲は $0 \sim 40^\circ$ となる。リボン引き上げや液滴法の数値解析^{24,25)}ではメニスカスと結晶表面の角度 (growth angle) として 10° 程度の値が用いられるが、三重点下部の結晶融解が想定されていることから、濡れ角としてはこれより大きな値であろう。ただ、前々報に示したように、メニスカス形状を反映した引き上げ初期の結晶肩部断面形状は板結晶に対し $60 \sim 70^\circ$ の角度をなす点から、ほぼ妥当な値と考えられる。なお、本報での高温融液実験は 1 組成のシリコン合金融液とシリコン基板に限られている。しかし、上記の結果は、三重点位置のみを測定する静滴法に対し、基板端からのメニスカスエッジ高さとその微係数を測定・フィッティングしているため、静滴法に比べ測定誤差に鈍感であり、少ない実験からも濡れ性評価が可能になることを示している。

4. 結言

本研究では、固相基板を融液に浸漬して観察されるメニスカスエッジの形状とメニスカス 2 次元曲面形状解析との比較により、基板-融液間の濡れ角とともに表面張力を評価する方法を提案した。その解析方法を示すとともに、ガラス-水のメニスカス形状を観察した。また、実験で観察されたガラス板のコーナー部でメニスカスエッジが不連続となることが解析により正しく再現できることを示した。さらに、これを解析結果との比較により水のガラス-水の

濡れ角と表面張力を評価し、その値が文献値と一致することを示した。次に、Si-45wt%Ni 合金融液に接したシリコン結晶板のメニスカスエッジ形状を実験により求め、これと解析の比較によりシリコン結晶-シリコン合金融液間の濡れ角および表面張力を評価できることを示した。なお、ここで提案した方法は、融液による基板の融解が無視できない、金属とその合金融液を組み合わせた系にも適用可能であろう。

本研究は文部科学省科学研究費補助金 (基盤研究(A)課題番号 17206072) によるものであり、ここに謝意を表する。

文 献

- 1) 小野 周: 表面張力, 共立, 東京, (1980), 48, 57.
- 2) B. Yang, L.L. Zheng, B. Mackintosh, D. Yates and J. Kalejes: *J. Cryst. Growth*, **293** (2006), 509.
- 3) J.W. Bullard and E.J. Garboczi: *Phys. Rev. E*, **79** (2009), 011604.
- 4) T. Koyama, M. Ikeda, Y. Shibuta and T. Suzuki: *Tetsu-to-Hagané*, **94** (2008), 496.
- 5) 国立天文台編, 理科年表: 丸善, 東京, (1997), 445.
- 6) H. Sasaki, Y. Anzai, X. Huang, K. Terashima and S. Kimura: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34** (1995), 414.
- 7) X. Huang, S. Togawa, S.-I. Chung, K. Terashima and S. Kimura: *J. Cryst. Growth*, **156** (1995), 52.
- 8) M. Przyborowski, T. Hibiya, M. Eguchi and I. Egry: *J. Cryst. Growth*, **151** (1995), 60.
- 9) H. Nakanishi, K. Nakazato and K. Terashima: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000), 6487.
- 10) H. Fujii, T. Matsumoto, N. Hata, T. Nakano, M. Kohno and K. Nogi: *Metall. Mater. Trans. A*, **31 A** (2000), 1585.
- 11) W.-K. Rhi and K. Ohsaka: *J. Cryst. Growth*, **208** (2000), 313.
- 12) Z. Zhou, S. Mukherjee and W.-K. Rhi: *J. Cryst. Growth*, **257** (2003), 350.
- 13) S. Sauerland, K. Eckler and I. Egry: *J. Mater. Sci. Lett.*, **11** (1992), 330.
- 14) K.F. Man: *Int. J. Thermophys.*, **21** (2000), 793.
- 15) G. Levi, D.R. Clarke and W.D. Kaplan: *Interface Sci.*, **12** (2004), 73.
- 16) J. Brillo and I. Egry: *J. Mater. Sci.*, **40** (2005), 2213.
- 17) F. Xiao, R. Yang and C. Zhang: *Mater. Sci. Eng. B*, **132** (2006), 183.
- 18) B.J. Keene: *Surf. Interface Anal.*, **10** (1987), 367.
- 19) D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya and D.C. Jacobson: *Phys. Rev. Lett.*, **70** (1993), 1643.
- 20) Y. Shao and F. Spaepen: *J. Appl. Phys.*, **79** (1996), 2981.
- 21) R.P. Liu, T. Volkman and D.M. Herlach: *Acta Mater.*, **49** (2001), 439.
- 22) T. Ujihara, G. Sasaki, K. Fujiwara, N. Usami and K. Nakajima: *J. Appl. Phys.*, **90** (2001), 750.
- 23) P.A. Apte and X.C. Zeng: *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008), 221903.
- 24) A. Virozub, I.G. Rasin and S. Brandon: *J. Cryst. Growth*, **310** (2008), 5416.
- 25) A.M. Balint, St. Balint and R. Szabo: *Comp. Mater. Sci.*, **44** (2009), 1327.