非接触 AFM によるグラファイト上の 水滴の直接観察

升 田 博 之

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 2 (1997), pp. 140-144

Direct Observation of Water Droplet on Graphite by Non-Contacting AFM

Hiroyuki Masuda

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

The small water droplets which adhere the material surface cause corrosion and a photo catalytic reaction. So it is very important to study the behavior of water droplet. We used a graphite to obtain the atomically flat and clean surface and study the behavior of water droplets of nano meter scale by a atomic force microscope (AFM) with the non-contacting mode. A lot of nano-scale water droplets were observed on the surface freshly created by peeling then pouring pure water and sprayed with cleaner gas. The water film was formed and the water droplets moved when the surface was slowly scanned while applying a certain bias. Multi-layer water films and water droplets were observed on the surface freshly created then pouring pure water. These water film and droplets show a different behavior from ordinary water droplets.

(Received September 2, 1996)

Keywords: atomic force microscope, water droplet, graphite, cluster, water film

I. 緒 言

材料の表面に付着した非常に小さな水滴は、腐食、光触媒反応などを引き起こし、その挙動を知ることは非常に重要である。湿度と水膜厚さの関係はエリブソメトリーを用いて土井ら⁽¹⁾によって調べられているが、装置の性格上平均的な情報でしかなく、材料のもつ欠陥、転位などと水の吸着の関係はほとんどわかっていない。近年、Hu ら⁽²⁾は SPFM (Scanning Polarization Force Microscopy) と呼ばれる AFM を金属コート探針を数十ナノメートル試料から離し、電圧を付加し、鏡像効果を利用して引力を発生させ像を得る手法で KOH 水滴の観察に成功している。この手法を応用し、より高精度な水滴の観察手法の開発および水クラスターの直接観察を試みる。

II. 実 験 方 法

供試材としてグラファイトを用いた。試験は23°C、湿度40%の大気中で行った。試験は大気中のほこりと水滴の区別をするため以下の4通りの手法を用いた。1. 剥離したままの面の観察、2. 剥離して除塵スプレーを行った面の観察、3. 剥離して純水をかけ代替フロン除塵スプレーを行った面の観察、4. 剥離して純水をかけふって目でみえる水滴をと

ばした面の観察。剥離から観察までは空気中のほこりの付着量を軽減するためすべて5 min 以内で行った。使用した SPM 装置はセイコー社の SP3700 で、走査範囲は600 nm~5 μ m とした。探針は共振周波数25 kHz で Si に3 nm の金コートしたものを用いた。走査速度は2.5 μ m/s を用いた。

III. 観察条件の設定

Hu らの用いた DC ノンコンタクトモードや通常のコンタクトモードでは高精度な画像が取得できなかったため、AC ノンコンタクトモードで高精度な画像を得る条件を検討した。Fig. 1 にバイアスを変化させたときのフォースカーブの変化を示す。バイアスを掛けない場合、探針が試料に接触すると振幅は急激に減少する。しかし探針が試料から少しでも離れると振幅の変化は非常に小さい。距離の変化に対する振幅の変化が大きいほど分解能は大きいから、この場合ノンコンタクトモードでは分解能が非常に小さくなる。一方、探針にバイアスを付加するとバイアスの絶対値が大きいほど振幅の減衰はなだらかになる。共振状態の探針が引力 F を受けるとき振幅の減衰量 ΔA は式(1)で表される。

$$\Delta A = \frac{2A_0Q}{3\sqrt{3}k} F' (F' = dF/dZ) \quad (1)$$

ここで A_0 : 共振点における共振振幅, k : カンチレバーのバ

Fig. 1 Effect of bias on force curve.

ネ定数, Q : Q 値である。クーロン力はバイアスが大きいほど大きく、距離が短いほど大きいので、式(1)から容易にバイアスの絶対値が大きいほどノンコンタクト領域での振幅の減衰は大きくなることわかる。バイアスの影響に関しては負のバイアスにおいて影響力が強くていて、これは表面に電荷が存在する場合に起こると考えられるが、詳しい原因は不明である。また用いた機種的方式では、振幅を一定に制御することで画像を取得している。バイアスをかけない状態で探針をほぼ接触させた状態にセットした後、バイアスを付加すると振幅値が減少するので探針は試料から離れる。逆にバイアスを付加した状態で探針を近づけ、バイアスの絶対値を減少させると探針が急激に試料に激突し、試料を傷つけることになる。バイアスの絶対値を大きくするほど試料と探針を離しても分解能の低下は少ないが、バイアスを多く付加するとコンタクトとノンコンタクトの境目が不明瞭になり、試料を傷つけることが多いので、バイアスを少し付加することによりノンコンタクトで高分解能な観察が可能となる。

IV. 結果と考察

Fig. 2 および **Fig. 3** にそれぞれ剥離したままの面および剥離して除塵スプレーを行った面の AFM 像を示す。どちらの表面にもごみのようなものの付着は認められない。またモノステップから数原子層のステップが観察されている。

Fig. 4(a), (b) に剥離して純水をかけ 10 s 後、および 20 s 後に除塵スプレーを行った面の AFM 像を示す。水滴の密度はスプレーを行うまでの時間に依存し時間が長いほど多くの

Fig. 2 AFM image of graphite surface freshly created by peeling off the surface (bias=0 V).

Fig. 3 AFM image of graphite surface spraying by HFC134a (bias=0 V).

水滴が観察される。また水滴の密度が小さい場合水滴はステップなど欠陥部に付着する傾向が見られる。また **Fig. 5** に示すように各水滴はもっと小さな水滴(水のクラスターと考えられる)の集合体として構成されている。高さは 1~2 nm 程度のものが多く見られる。写真の左上から右下にかけて水滴が連続的に連なったものが観察される。高さは 1.5~2 nm で幅が 20~25 nm である。

今回用いた探針は金コートしたものであるため、通常の探針より曲率半径は大きく、探針の影響も受けやすいと考えられる。そこで探針による像の膨張を考える。探針の先端が半球の半径を R 、水クラスターの形状も半球形状で半径 r であると仮定すると、単純な計算で膨張率は $(2R/r+1)^{1/2}$ で表される。

Fig. 4 AFM image of graphite surface pouring water and then spraying by HFC134a (bias=2.5 V). Spraying was done (a) 5 s and (b) 10 s after pouring water on the surface respectively.

Fig. 5 AFM image of water droplets on graphite. Droplet was composed of water clusters (bias=0.5 V).

Fig. 6 Formation of water layer from water droplets (bias=2.5 V).

Fig. 7 Formation of water layer at slow scanning area (bias=2.5 V). (a) in the middle, (b) upper right area.

今回使用した探針の曲率半径は 20~30 nm 程度のもので考えられるので、仮に探針の曲率半径を 25 nm、水クラスターの形状が半球すると高さが 1.5~2 nm の時、幅の膨張は 5.1~5.9 倍となり、予想される幅は 17~20 nm となり、水クラスターが直径 3~4 nm の半球形状である可能性もあることになる。また走査速度を遅くして走査すると **Fig. 6** に示すように水滴を起点に平均厚さ約 0.28 nm 程度の水膜が

形成される。これはほぼ水の単分子膜の厚さに等しい。

Fig. 7(a) に矢印で示すように **Fig. 4(a)** の中央部 $2 \times 2 \mu\text{m}$ の範囲を、**Fig. 7(b)** に矢印で示すように **Fig. 7(a)** の右上 $2 \times 2 \mu\text{m}$ の範囲をゆっくり走査して ($1 \mu\text{m/s}$) 水膜を発生させ、その後 $5 \times 5 \mu\text{m}$ を観察した時の表面状態を示す。水膜は一旦発生すると絶えず形状を変化させている。**Fig. 8(a)~(c)** に水膜の発生と水滴の位置変化を示す。水膜が発生しない速度で走査した場合、水滴の位置は変化しない。し

Fig. 8 Movement of water droplets after formation of water layer ($1.8 \times 1.8 \mu\text{m}$, bias = 2.5 V). No movement was observed from (a) to (b). Arrows show the change of water droplet position from (b) to (c).

Fig. 9 Change of water layer shape ($2 \times 2 \mu\text{m}$, bias = 1 V). (a) At the beginning, (b) after 2 min, (c) after 4 min.

かし水膜が発生する程度にゆっくりと走査すると水滴の位置も変化が見られる。これは探針との引力によって水滴が移動したと考えられる。水膜の体積は水滴の体積よりもはるかに大きいので、水滴が水膜に変化したとは考えにくい。むしろ一旦水滴は移動すると移動が容易になり、探針の引力によって形状を変化させながら移動し、その結果あたかも水膜が存在しているように見えることが、ひとつの可能性として考えられる。しかしながら、後述するように水膜が既に存在している場合水滴の位置の変化はほとんどないことからこの可能性も少ない。これらの水滴の特徴として非常に長時間(1 h 以上)蒸発しないということである。

一般に表面に到達する分子数のうち分率 α だけ凝縮するとすると、蒸発速度は、式(2)のように表される⁽³⁾。

$$\frac{1}{A} \frac{dW}{dt} = P\alpha \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで W は凝縮または蒸発した物質の重量、 P は平衡蒸気圧、 M は分子量、 A は表面積、 R は気体定数である。通常の大きな純水の水滴では15°Cで $\alpha=0.036$ 程度である⁽³⁾。この式からは半径10 nmの水滴は瞬時に蒸発することになる。分率 α は単分子膜が水の表面にある場合非常に小さくなることが知られているが、これと同様なことが非常に小さな水滴にも適用されることが考えられるが詳しいことは不明である。

Fig. 9(a)~(c)に剝離して純水をかけふって目でみえる水滴をとばした面のAFM像を示す。表面はほぼ全面水膜で覆われており、多層の水膜および水滴が観察される。水膜の平均厚さは約0.25~0.5 nm程度である。図でわかるように水

膜の形状は常に変化しており、水滴の密度が薄い部分に水膜が存在していない部分と思われる場所が観察される。しかし水滴の位置はほとんど変化が見られない。これらの水滴や水膜は長時間安定して存在しており、目で観察できるような水滴とはまったく違った挙動を示す。目でみえるような大きな水滴はグラファイトに付着しない排水性で水滴が小さくなるとすぐ蒸発するが、ナノメータオーダの水滴は表面に付着し、長時間安定である。

V. 結 論

ナノメータオーダの微小な水滴や水膜を金属コート探針を用いて少しバイアスを付加することにより、精度よく観察できることが判明した。また水クラスターは、ステップなどに吸着しやすく、集合して水滴を形成する。探針をゆっくりと走査させると水滴の移動および水膜の形成が起こることが判明した。しかし水膜の発生メカニズムや水滴や水膜が長時間安定であることに関しては今後の課題である。

文 献

- (1) 土井教史, 山下正人, 長野博夫: 腐食防食'96予稿集, (1996), 71.
- (2) Jun Hu, Xu-Dong Xiao and Miquel Salmeron: Appl. Phys. Lett., **67**(1995), 476.
- (3) 桜井俊男, 玉井康勝編集: 応用界面化学, 朝倉書店, (1967), 208.