表面電位分布測定による水膜観察の可能性

升 田 博 之

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 12 (1998), pp. 1183-1188

Possibility of Observation of Water Film by Measuring Surface Potential Distribution

Hiroyuki Masuda

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

Previous AFM observation showed that small water droplets and water film were observed on the surface when pure water or aqueous solution was poured on graphite or mica. However, when the specimen surface was dirty and too rough to observe very thin water film like roughly polished metal surface, we cannot decide whether the water film exists or not. The possibility of measurement of water film distribution by surface potential measurement was studied. As the result, it is proved that surface potential becomes low when the water film exists and the thin water film which cannot be distinguished from the surface shape can be observed by measuring the surface potential distribution.

(Received June 26, 1998; In Final Form September 7, 1998)

Keywords: atomic force microscope, water film, surface potential, Kelvin force mode; KFM

I. 緒 言

金属表面に付着している水滴や水膜は湿度の変化により増減し、腐食を引き起こすことはよく知られている。著者はグラファイトやマイカを用い、その場で剥離することにより原子レベルで平坦かつ清浄な面を作成し、その表面を水溶液でぬらすことにより形成したクラスターサイズの水滴や単層、数層の水膜をAFMにより観察することに成功した⁽¹⁾⁽²⁾。しかし研磨した金属面のように表面が汚れており、かつ表面の凹凸が薄い水膜を観察するには大きすぎる場合は、表面形状の観察だけでは水膜の存在の有無は判定できない。このような凹凸の大きい面上の水膜の存在を確かめる手段としてコンタクトモードで表面を走査した後ノンコンタクトモードで同じ場所付近を少し広く再走査してコンタクトモードで走査した領域の外側に水滴の塊ができることを確認することにより水膜の存在の有無を調べることができるが⁽³⁾、水膜の分布形態はわからない。またコンタクトモードを行うと水滴の付着などにより高い確率で探針の劣化が起こる。このような欠点を解決するため、表面電位測定モード(セイコー電子社のモードはKFM (Kelvin Force Mode)、デジタルインストルメント社はEFM (Electric Force Mode))を用いて水膜分布測定の可能性について調べた。

II. 実 験 方 法

供試材として#1000で乾式研磨した純度99.998%の純鉄、SUS304 ステンレス鋼および層状グラファイトを用いた。試験は $24 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 、湿度 $36 \pm 2\%$ の一定条件環境下での大気中で行った。水溶液として純水および3%NaCl水溶液を用い、マイクロピペットで約5 μL 試料表面に滴下し放置して一定の膜厚に安定したことを確認して表面の観察を行った。

表面観察に使用した走査プローブ顕微鏡(SPM)装置はセイコー電子社のSP3800で、走査範囲は1~100 μm 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を用いた。走査速度は1~2.5 $\mu\text{m/s}$ を用いた。AFM測定モードはKFMと呼ばれている表面電位同時測定モードを用いた。また水膜の存在を調べるために塑性変形が起こらないと考えられる押付け圧1.6 nNの微小圧力のコンタクトモードで走査を行い、その後KFMモードで再び観察する手法を用いた。電位の表示に関してはKFMにおける電位は金属の仕事関数に相当するもので、電位は探針が金コートされているため、金を基準とした電位として表した。

III. 結 果 と 考 察

Fig. 1に乾式研磨した純鉄に純水をかけて放置したときの水にぬらした場所の境界付近のKFM像を示す。Fig. 1(a)に示されている表面形状像ではちょうど水がかかった

Fig. 1 Topography and potential distribution of pure iron surface near the boundary of dry-polished part (a) and the part pouring water and dried (b).

Fig. 2 Details of topography and potential distribution of pure iron surface pouring water and dried.

Fig. 3 Details of topography and potential distribution of pure iron dry-polished surface.

Fig. 4 Topography and potential distribution of SUS304 steel surface near the boundary of dry-polished part (a) and the part pouring water and dried (b).

Fig. 5 Details of topography and potential distribution of SUS304 steel surface pouring water and dried.

Fig. 6 Details of topography and potential distribution of SUS304 steel dry-polished surface.

Fig. 7 Topography and potential distribution of SUS304 steel surface near the boundary of dry-polished part (a) and the part pouring 3%NaCl solution and dried (b).

Fig. 8 Details of topography and potential distribution of SUS304 steel surface pouring 3%NaCl solution and dried.

Fig. 9 Change of topography and potential distribution after contact mode scanning.

Fig. 10 Potential distribution of graphite surface pouring water and dried.

部分との境界近傍に汚れが溜まった場所が観察される。この部分を境に表面電位は大きく変化している (Fig. 1(b)). 純水をかけた部分は低くかけていない部分は高い。この理由として表面に薄い水膜が形成されるもしくは鉄の水酸化皮膜が形成されることが考えられる。水をかけた部分には電位に模様のようなものが観察され、その部分を拡大して見ると Fig. 2 のようになっている。すなわち電位が低い部分に更に最大 50 mV 程度電位が低い個所が存在することがわかる。表面像には模様に対応する形状は存在せず、観察されるのは比較的大きい水滴のようなものである。水をかけていない部分の拡大を Fig. 3 に示すが、このような電位の模様は見当たらない。次に SUS304 ステンレス鋼に純水をかけて放置したときの水にぬらした場所の境界付近の KFM 像を Fig. 4 に示す。純鉄の場合と同じように水がかかった部分とかわからない部分で電位が大幅に変化しているのがわかる。Fig. 5 および Fig. 6 に水をかけた部分およびかけていない部分の拡大を示すが、純鉄の場合と同じように水をかけた部分には電位像に模様のようなものが観察されたが、水をかけていない部分にはそのようなものは観察されない。これらのことから電位像における模様が水をかけたことに起因することがわかる。

純水をかけることにより電位変化が観察されたので溶液の影響を調べるため 3%NaCl 水溶液を用いて同様な実験を行った。純鉄は乾燥過程でさびが生成するので SUS304 ステンレス鋼のみ観察した。Fig. 7 に SUS304 ステンレス鋼に 3%NaCl 水溶液をかけて放置したときの溶液がかかっていた場所の境界付近の KFM 像を示す。純水の時と同じように溶液をかけた部分の電位が低く、溶液をかけない部分との電位差は 80~120 mV 程度である。また表面には NaCl の結晶が多く観察される。Fig. 8 に拡大して観察した NaCl の結晶がない部分の KFM 像を示すが、純水をかけた時と同様に電

Fig. 11 Topography of graphite surface pouring water and dried. (a) 10 min after potential distribution image was obtained. (b) 15 min after potential distribution image was obtained. (c) 20 min after potential distribution image was obtained.

位の模様が観察され電位差は最大 60 mV 程度ある。この純水でも観察された模様の性質を調べるためコンタクトモードで中央部を走査した後再び KFM 像をとり表面電位の変化を調べた。コンタクトモードで走査することにより表面の水膜の大部分が走査領域の外側に塊となって集まる。Fig. 9 に示すようにコンタクトモードで走査した領域は電位の模様が消滅し、ほぼ電位が一定でしかも他の部分より高い。しかし他の部分の電位の高い部分と比較しても 10 mV 程度の差しかなく、水をかけた時の電位変化が表面皮膜の構造変化に伴うものであることが推測される。またコンタクトモードで走査した領域では電位の模様が消え、電位が高くなることから、電位の模様が水膜の厚さに対応してできることが推定される。すなわち表面に水が付着している場合、水分子の配向により金属面は酸素が配位しやすいので、金属層がプラス、溶液層がマイナスの電気二重層が形成され、電位は金属から溶液側に低くなる⁽⁴⁾。電気二重層においては、金属表面から 0.4 nm までの厚さの固定層(内部および外部ヘルムホルム層)、その外側に数 nm の厚さの拡散二重層が形成され、電位はその層内で変化する⁽⁴⁾。今回観察した水膜厚さは 10 nm 以下なので、拡散二重層内の電位変化をそのまま反映して水膜の厚さの違いによる電位の変化が観察されていると思われる。

この液膜の有無による電位変化を更に確かめるためにモノレイヤーレベルの薄い水膜が観察された⁽¹⁾グラファイトを用

いて、純水を剥離直後のグラファイトにかけて水膜を形成させ KFM 測定を行った。KFM 測定は分解能が通常よく用いられるサイクリックコンタクトモードなどに比べて悪いので、高い垂直分解能が必要とされるグラファイト表面の形状像は取得することができなかった。そこで形状は前報⁽¹⁾で述べた非接触 AC モード(Scanning Polarization Force Mode, 略して SPFM)で取り、電位分布像のみ KFM でとることとした。Fig. 10 に電位分布像、Fig. 11 に表面形状像を示す。グラファイト上の水膜は前報⁽¹⁾でも述べたように絶えず形状が変化するので完全には対応しないが、水膜がある部分とならない部分で約 12 mV の電位差が観察された。また水滴がある部分は更に約 8 mV 低くなっている。このことから薄い水膜がある場合 KFM で形状を測定できることが判明した。

IV. 結 論

KFM を用いて薄い水膜の分布を観察できることが判明した。

文 献

- (1) 升田博之：日本金属学会誌，**61**(1997)，140.
- (2) 升田博之：日本金属学会誌，**62**(1998)，173.
- (3) 升田博之：日本金属学会誌，**62**(1998)，617.
- (4) 沖 猛雄：金属電気化学，共立出版，(1969)，p. 38.