非接触 AFM による各種材料上の水滴の観察

升 田 博 之

金属材料技術研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 2 (1998), pp. 173-180

Observation of Water Droplet on Various Materials by Non-Contacting AFM

Hiroyuki Masuda

National Research Institute for Metals, Tsukuba 305

The small water droplets which adhere to the material surface cause corrosion and photo catalytic reaction. It is important to study the behavior of these small water droplets to understand the mechanism of these reactions. Recently the author has succeeded in observing the droplet of pure water on graphite by a non-contacting AC AFM mode. In this paper, the behavior of water droplets was studied by combining the contact and non-contact scanning modes on graphite, mica and SUS304 stainless steel. The behavior of water droplets was dependent on the material and the solution and the water droplets were easily moved by contact mode scanning. Small water droplets were generated at the step site on the graphite surface, while only water films evolved on the mica surface at the humidity of 90%.

(Received July 31, 1997)

Keywords: atomic force microscope, water droplet, graphite, mica, SUS304, 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、その挙動を知することは非常に重要である。著者は導電性の探針を用いて振動させつつバイアスをかけることによってグラファイト上の純水の非常に小さな水滴や水膜の観察に成功した⁽¹⁾。本報告ではさらに親水性でしかも原子レベルのフラットな面が容易に得られるマイカや腐食研究に重要な意味を持つ金属として SUS304 鋼の電解研磨面上における水滴の形態の非接触 AFM 観察を行った。

II. 実 験 方 法

供試材としてグラファイト、SUS304 ステンレス鋼を電解研磨したものの一部マイカを用いた。試験は23℃、湿度40%の大気中で行った。水溶液として純水および0.01 kmol・m⁻³ CuSO₄+H₂SO₄ 水溶液を用いた。試験は大気中のはこりと水滴の区別をするためグラファイトとマイカにおいて以下の2通りの手法を用いた。(1)剥離したままの面の観察、(2)剥離して水溶液をかけ代替フロン除塵スプレーを行った面の観察。SUS304 ステンレス鋼においてはアセトンで超音波洗浄後、(1)そのままの面の観察、(2)水溶液をかけ除塵スプレーを行った面の観察を行った。グラファイトとマイカにおいては剥離から観察までは空気中のはこりの付着量を軽

減するためすべて5 min 以内で行った。また湿度の影響を見るため、精密湿度発生器内で湿度を90%に制御し、所定の時間保持して取出し水滴の付着状況を観察した。使用した SPM 装置はセイコー社の SP3700 および SP3800 で、走査範囲は500 nm~5 μm とした。探針は共振周波数25 kHz で、Si に3 nm の金コートした曲率半径15 nm 程度のものを用いた。走査速度は1~2.5 μm/s を用いた。AFM 測定モードは0.5 V から2.5 V バイアスを付加して走査する非接触 AC-AFM モードを用いた⁽¹⁾。また水膜の存在および液体か固体かを調べるために押付け圧1.6 nN のコンタクトモードで走査を行いその後非接触 AC-AFM モードで再び観察する手法を用いた。

III. 結 果 と 考 察

1. 純水をかけた表面

Fig. 1 にグラファイトおよびマイカの剥離したままの面および SUS304 鋼の電解研磨面の AFM 像を示す。SUS304 鋼の電解研磨面はごみのある面もみられたがごみのない面を示した。グラファイトおよびマイカの表面はごみのようなものの付着は認められない。また Hu ら⁽²⁾が観察したような水膜は剥離直後のマイカにおいては観察されなかった。しかし水膜が均一に形成されている場合、非接触 AC-AFM モードの観察だけではその存在の有無がわからないのでコンタクトモードで中央部の走査を行った後に観察を行った。グラファ

Fig. 1 AFM images of (a) graphite and (b) mica surface freshly created by peeling off the surface and (c) SUS304 steel surface cleaned with acetone (bias=0 V).

イトおよびマイカにおいてはコンタクトモード後の画像に変化は見られなかったが、SUS304 鋼の電解研磨面においては Fig. 2 に示すようにコンタクトモードで走査した領域(四角で囲った領域)の外側に液体と思われるものが集積しており、すでに表面に薄い液体の膜が存在していることが判明した。

Fig. 3~Fig. 5 に純水をかけた面の AFM 像を示す。グラファイトの場合、前報で述べたように水滴の密度は純水にさらす時間および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水滴が観察され、自然乾燥させたものには水膜も観察されることがある (Fig. 3(b))。水膜は前報で報告したように絶えず形状が変化することが観察された。マイカの場合、水滴のみが観察されることもあったが (Fig. 4(a))、大部分水滴が水膜で覆われた表面が観察された (Fig. 4(b))。この理由としてマイカが親水性であることが考えられる。SUS304 鋼においては面によって水滴の付着があまりみられ

Fig. 2 AFM image of SUS304 steel surface (a) before and (b) after contact mode scanning (bias=0.5 V).

Fig. 3 AFM images of graphite surface pouring water and (a) spraying by HFC134a (bias=2.5 V) and (b) dried naturally (bias=2.5 V).

Fig. 4 AFM images of water droplets on the mica surface pouring water and then spraying by HFC134a (bias=2.5 V). (a) water droplets were observed on most of the area and (b) most of the area was covered by water film.

Fig. 5 AFM images of water droplets on SUS304 steel surface pouring water and then spraying by HFC134a (bias=0.5 V). (a) few water droplets were observed and (b) most of the area was covered by water droplets.

Fig. 6 AFM image of graphite surface with pure water droplets (a) before and (b) after contact mode scanning (bias=2.5 V).

Fig. 7 AFM image of graphite surface with pure water droplets and film (a) before and (b) after contact mode scanning (bias=2.5 V).

Fig. 8 AFM image of mica surface with pure water droplets and film (a) before and (b) after contact mode scanning (bias=2.5 V).

Fig. 9 AFM image of (a) graphite (bias=2.5 V), (b) mica (bias=2.5 V) and (c) SUS304 steel surface (bias=2.5 V) pouring $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ solution.

Fig. 10 AFM image of (a) graphite, (b) mica and (c) SUS304 steel surface with water droplets of $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ solution after contact mode scanning.

Fig. 11 Nucleation of water droplet at contact mode scanning area and change of its shape by evaporation.

ない場合と (Fig. 5(a)), 多くの水滴が付着している場合が観察された (Fig. 5(b)). 各水滴はどの材料の面でも高さ 1~2 nm, 幅 15~25 nm 程度のものが多く見られる. これらの水滴の特徴として非常に長時間 (1 d 以上) 蒸発しないということである. またこれらの水滴の付着状態を調べるため, DC コンタクトモードに切り替えて付着状態を調べた. Fig. 6~Fig. 8 に中央部を DC コンタクトモードで走査した後に AC ノンコンタクトモードに切り替えて観察したグラファイトおよびマイカの AFM 像を示す. 水膜が存在しないグラファイトの場合, 水滴は左右に移動し, 大きな水滴になる (Fig. 6(b)). 水膜が同時に存在すると水滴は完全に移動す

るが水膜は形状が変化するだけである (Fig. 7(b)). またマイカの場合囲いで示すように DC コンタクトモードで走査した領域全体が水膜のみで覆われ, 更に左右に大きな水滴が形成された (Fig. 8(b)).

マクロ的な観察によると, グラファイトおよび SUS304 鋼の電解研磨面は水をはじき, またマイカは水に濡れる. このようなことからマイカには水膜が純水をかけたときに観察されたのではないかと考えられる. SUS304 鋼においては, 水の付着形態にばらつきが多いが, これは表面状態が場所によって違うことが原因となっていると考えられる.

2. $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液をかけた表面

Fig. 9 に $0.01 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液をかけた各材料表面の AFM 像を示す. 各材料表面における水の形態は純水の時と全く異なった様相を示した. グラファイトにおいては厚さ 3 nm 程度の水膜の中に一部幅 40 nm 程度の水滴が存在するという形態が見られた. SUS304 鋼においては幅 20~200 nm 程度の大小の水滴が付着していることが多く観察された. マイカにおいても幅 20 nm から 100 nm の水滴が付着していることが観察された. Fig. 10 に中央付近を DC コンタクトモードで走査した後 AC ノンコンタクトモードに切り替えて観察した各材料表面の AFM 像を示す. グラファイトにおいては DC コンタクトモードで走査することにより容易に水滴および水膜が移動し走査領域の外側に大きな水滴が形成されることが確認された. しかしステップには水滴が付着して残っているのが観察された. マイカにおいても水滴は容易に移動し走査領域の外側に大きな水滴が形成されたが, コンタクトモードで走査した領域に水膜が観察された. また SUS304 鋼においても水滴は容易に移動し走査領域の外側に大きな水滴が形成されるのが見られたが, まれに Fig. 11 に示すように走査領域(中央部 $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$)全域に大きな水滴の発生が起こり, 徐々に蒸発して小さくなっていくことが観察された.

3. 湿度90%に保持した表面

次に90%の湿度における水滴の発生をマイカおよびグラファイトの清浄面を用いて調べた. グラファイトにおいては10 min 保持した面では水滴は観察されなかった. しかし1 h 保持した面においては Fig. 12 に示すようにステップの一部に幅 10~15 nm の水滴が発生しているのが観察された. 純水をグラファイトにかけた場合, 時間が短いとステップに大部分付着することを前報で報告したが, 発生もステップのような欠陥サイトから起こることが判明した. マイカの場合10 min 保持しただけで Fig. 13 に示すように表面に厚さ 2 nm 程度の水膜が観察された. しかも走査を行う度に水膜の占有面積は増え, Fig. 14 に示すように走査領域を変化させて観察すると, 4 回走査行った領域が他の領域に比べてはるかに多くの水膜が形成されているのがわかる. グラファイトにおいても前報において報告したようにゆっくり走査すると水膜が発生することを報告したが, 同様なことがマイカにおいては比較的早く走査しても起こることが確認された. しかし湿度90%に保持した場合は Fig. 4 に示したような純水をかけた時に観察された微小な水滴は水膜の内部には観察されなかった.

IV. 結 論

グラファイト, マイカおよび SUS304 ステンレス鋼の表面に各種水溶液をかけ, 表面での付着状態を非接触 AFM で

Fig. 12 Nucleation of water droplet at step site on graphite after 1-h exposure at the humidity of 90% environment (bias=2.5 V).

Fig. 13 Nucleation of water film on mica surface after 10-min exposure at the humidity of 90% environment (bias=2.5 V).

Fig. 14 Preferential nucleation of water film on the mica surface at the pre-scanning area (bias=2.5 V).

観察した。その結果、材料と水溶液の濡れ性が増加するに従い、水の付着状態がクラスターレベルの水滴から水膜へと変化することや水滴はコンタクトモードで走査することにより容易に移動することがわかった。また湿度90%に保持することによりグラファイトではステップに水滴が発生することやマイカでは容易に水膜が形成されることが判明した。

文 献

- (1) 升田博之：日本金属学会誌, **61**(1997), 140.
- (2) J. Hu, X. D. Xiao and M. Salmeron: Appl. Phys. Lett. **67**(1995), 476.