

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2015

課題番号：15K13362

研究課題名(和文)液体金属-固体界面原子レベル構造分析のためのAFM開発

研究課題名(英文)Development of atomic force microscopy for investigating in liquid metal

研究代表者

一井 崇 (Ichii, Takashi)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30447908

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：液体金属中において固体基板表面構造の分析を可能とする原子間力顕微鏡 (Atomic Force microscopy; AFM) を開発した。ほとんどの液中AFMでは、そのフォースセンサの変位検出を光学的手法により行うため、不透明な液中での分析は不可能であった。これに対し、本研究では音叉型水晶振動子と先鋭化した金属探針を用いることで、不透明な液中でもAFM分析を可能とした。さらに、探針表面処理プロセス、液体金属固定ホルダを開発することで、液体金属中においてナノスケールで固体基板表面構造の分析に成功した。

研究成果の概要(英文)：Structural analysis on interfaces between liquid metal (or molten metal) and solid materials is of practical importance for jointing different materials and developing composite materials. While atomic force microscopy (AFM) is known as a powerful technique for investigating liquid/solid interfaces, most of the AFMs use cantilevers as their force sensors, which requires optical detection system and they cannot be applied for non-transparent liquid including liquid metal. In this study, we newly developed AFM for investigating in liquid metal. A quartz tuning fork sensor with a sharpened metal tip, where its deflection is electrically detected, was used as its force sensor. In addition, we modified the tip surface by an organic monolayer and a silicone-rubber holder for fixing the liquid metal droplet was developed. The surface of solid substrates were successfully imaged in liquid metal on the nanometer scale.

研究分野：表界面科学

キーワード：液体金属 固-液界面 原子間力顕微鏡 走査プローブ顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

液体金属 (熔融金属) と他の固体材料とがいかにぬれるかは、異種材料接合や複合材料の製造など、実用上重要な課題である。液体金属-固体界面現象は、金属結合とイオン結合あるいは共有結合との界面における現象であり、学術的にも興味深い。その本質的理解には、接触角測定のような巨視的評価だけではなく、液体金属と固体との界面構造の原子レベルでの理解が重要である。

一般に、固体と接する液体の密度は均一ではない。水を含む多くの液体は、固-液界面で層状の密度分布を呈する。しかし、その構造の実験的な計測は容易でない。X線や中性子の散乱回折は固-液界面の長距離秩序情報を提供するが、面内方向に不均一な構造が局所的に存在しても、その情報は検出できない。また、液体金属は光学的に不透明であり、液体金属-固体界面分析は他の固-液界面分析以上に制限が大きい。

最近になり、固体表面の高分解能構造分析手法である AFM について、従来の超高真空中だけではなく、大気中や水・有機溶媒などの液中においても原子分解能観察が可能であること、さらにこの液中 AFM により固-液界面における液体構造の分子レベル構造分析が可能であることが示された。この手法は、液体金属-固体界面の構造分析にも最も有用であると期待される。しかし、液中 AFM には Si 製カンチレバーが広く用いられ、その変位検出に光を用いる。すなわち、光学的に不透明な液体金属には、従来型の AFM は原理上適用できないという問題がある。

これに対し、われわれはこれまで音叉型水晶振動子と先鋭化金属探針からなるフォースセンサを用いた液中 AFM の開発を進めてきた。このセンサは、Si 製のカンチレバーと比べて液中においても振動の Q 値の低下が抑制されるため、比較的高粘度な液中においても高分解能観察が可能であるという特徴がある。これについて、われわれは、この音叉型水晶振動子センサのもう一つの特徴、すなわちセンサの変位検出に光を必要としない (水晶の圧電性を利用して電氣的に検出可能) こと、および金属探針先端のみを液中に浸漬し、水晶振動子は液体の外で動作することに着目した。このことは、このセンサが光学的に不透明で、また電気伝導性を有する液中、すなわち液体金属中でも使用可能であることを意味する。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では液体金属と固体基板との界面構造分析可能な AFM の開発を目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、液体金属として、Galinstan (Ga 68.5%, In 21.5 %, Sn 10 %の合金) を用いた。Galinstan は水銀と比べて毒性および蒸気

圧が低いという特徴がある。各単体を上記の重量比となるように調整し、ルツボで加熱することで、Galinstan を作製した。

液体金属中 AFM では、従来の液中 AFM に対して、解決しなければならない問題が以下の 4 つ存在する。

1. 液体金属は光学的に不透明であるため、光学的な変位検出法を用いることができない。
2. Galinstan は多くの金属材料に対して強く付着し、さらに一部の金属材料とは合金化する。
3. Galinstan 表面は大気中において瞬時に酸化し、表面が酸化被膜で覆われる。
4. 液体金属は水や有機溶媒と比べて表面張力が高い。

これらの問題について、図 1 のような装置構成をとることで解決した。まず、問題 1 については上述の通り、Si カンチレバーではなく、音叉型水晶振動子センサ (qPlus センサ) を用い、探針先端のみを液体金属中に浸漬した。探針材料には、これまでわれわれの液中 AFM で実績のある、タングステンを用いた。タングステン線 (直径 0.1 mm) KOH 水溶液 (濃度 1.2 mol L^{-1}) 中で直流電圧 (7 V) を印加 (対極に Pt リング) することで、先鋭化した。Galinstan はタングステンとは容易に合金化しないことを巨視的には事前に確認したが、ナノスケールでの合金形成は定かではない。また、Galinstan はタングステンへ強く付着することが確認された。そこで、問題 2 の解決として、タングステン探針表面を自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer; SAM) によって被覆した。SAM は厚さが分子長程度の単分子膜であることから、探針先端形状をほぼ変えることなく、表面物性のみ大きく変えることが可能である。図 2 に示すように、シランカップリング法により Triethoxy-1H,1H,2H,2H-tridecafluoro-n-octylsilane (FAS13) SAM で探針表面を被覆した。FAS13 を用いることで、表面をフッ化アルキル基で被覆することが可能であり、表面エネルギーを低下させ、Galinstan の吸着を抑制できると考えた。

次に、本実験では、探針を大気中から Galinstan 中に浸漬し、これを走査するが、問題 3 に示したように、Galinstan 表面には固体の酸化膜が形成される。したがって、そのままでは、探針を浸漬する際に探針先端にダメージを与え、さらに走査の妨げにもなる。そこで、これを除去するために、図 3 に示すように HCl 蒸気による処理を行った。さらに、HCl 処理後、Galinstan 表面に疎水性イオン液体 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-Tf₂N) を滴下した。

問題 4 は、Galinstan は表面張力が水や有機溶媒と比べて著しく高いため、探針走査に伴い Galinstan 液滴そのものも動いてしまう

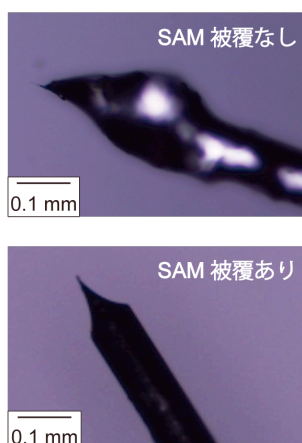


図 4. FAS-SAM 被覆によるタングステン探針への Galinstan 吸着の抑制

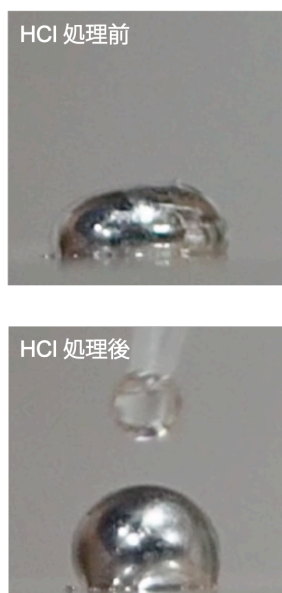


図 5. HCl 処理による Galinstan 表面酸化膜の除去

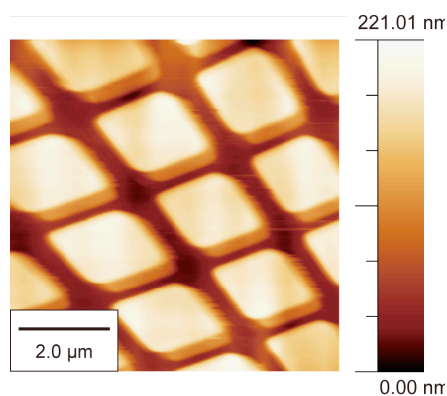


図 6. Galinstan 中で撮像した Cr フォトマスクの AM-AFM 表面形状像

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 4 件)

1. 田飼 伸匡, 内田 辰徳, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, 液体金属-固体界面構造分析のための新規ナノプローブ法の開発, 第 17 回関西表面技術フォーラム, 平成 27 年 11 月 26 日, 甲南大学.

2. N. Tagai, T. Uchida, T. Ichii, T. Utsunomiya, and H. Sugimura, "AFM in Liquid Metal", 23rd International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM23), Dec. 10, 2015, Niseko, Japan.

3. 田飼 伸匡, 内田 辰徳, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, 液体金属中原子間力顕微鏡の開発, 材料物性工学談話会平成 27 年度第 2 回講演会&ポスター発表会, 平成 28 年 1 月 27 日, 京都大学.

4. 田飼 伸匡, 内田 辰徳, 一井 崇, 宇都宮 徹, 杉村 博之, 液体金属中 AFM の開発, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 平成 28 年 3 月 21 日, 東京工業大学.

[その他]

学会発表 2 において田飼伸匡が Poster Award を受賞

Web site:

<http://www.nsa.mtl.kyoto-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

一井 崇 (ICHII, Takashi)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30447908

(2) 研究分担者

宇都宮 徹 (UTSUNOMIYA, Toru)

京都大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 70734979

(3) 連携研究者

杉村 博之 (SUGIMURA, Hiroyuki)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 10293656

(4) 研究協力者

田飼 伸匡 (TAGAI, Nobumasa)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学

生 (在学中)

内田 辰徳 (UCHIDA, Tatsunori)

京都大学・大学院工学研究科・修士課程学

生 (現 株式会社神戸製鋼所)