S116051

原子間力顕微鏡を用いた繰り返ししゅう動における 単分子吸着膜の変形破壊挙動の観察

若松 美菜*

Observation of the Deformation and Fracture Behavior of Monomolecular Layer under Repetitive Sliding by Atomic Force Microscope

Mina WAKAMATSU*

* Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, Aichi

Island-shaped self-assembled monolayer (SAM) of octadecyl-trichlorosilane was repeatedly slid with the atomic force microscope (AFM) to clarify the deformation and fracture behavior, employed as model for localized adsorption films in practical boundary frictional conditions. There were two types of the island-shaped adsorption film; one is well-assembled monomolecular film with 2.2nm in thickness, another is less-assembled monomolecular film with about 0.8nm in thickness. The well-assembled monomolecular film can respond like as solid film with large rigidity, and then, has Coulomb frictional property. On the other hand, the less-assembled film can respond like as elastic material if relatively low normal load is applied. In this case, friction coefficient also linearly depends on the applied normal load. Moreover, if the normal load increases by certain level, kinetic response of the film indicates plastic behavior. That is, there is irreversible reduction of film thickness due to the applied load and its associated increase in friction coefficient.

Key Words : Monomolecular Layer, SAM, friction, Repetitive Sliding, AFM

1. 緒 言

境界潤滑における配向吸着膜の摩擦低減効果の直接検証は LB 膜等を用いてマクロ/ミクロの両面から調査されており、さまざまな知見が得られている。¹⁾²⁾しかしながら工学表面は配向吸着膜の厚さに比して大きな凹凸を持ち接触は局在化されているため、配向吸着膜も LB 膜とは大きく異なった形態を持つ場合が多いと考えられる。したがって、真実接触点程度の局在化した配向吸着膜の強度、破壊挙動および摩擦への寄与についての知見が工学的なアプリケーションの摩擦特性解明には必要と考えられる。

ところで、自己組織化単分子膜(SAM; Self-Assembled Monolayer) は濃度や時間により基盤表面にまだらな島状配向吸着膜を形成することが報告されている³⁾。このような島状の SAM の一つを境界潤滑状態の化学吸着膜のモデルとして破壊や摩擦特性を評価できれば、凹凸を有する面の局在化した接触点での配向吸着膜に関する知見が得られると考えられる。そこで、原子間力顕微鏡 (AFM) の摩擦力顕微鏡機能を用いて、島状 SAM 膜の一つを繰り返ししゅう動し、その力学応答および摩擦係数を観察した。

2. 実験方法および条件

2・1 成膜方法

シリコンウェハをアセトンで 30 分間超音波洗浄を 2 回、イオン交換水で 10 分間超音波洗浄を 1 回行なう事で、表面汚染物質を除去した。さらに、大気圧プラズマ装置のプラズマ噴射口とシリコンウェハ間にサファイ

* 学正員, 名古屋工業大学大学院 (〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)
E-mail: cht13182@nitech.jp

アガラスを置き、プラズマ発生時の紫外線のみをシリコンウェハー当て、紫外線による表面の洗浄・親水化を行った。有機シランのオクタデシルトリクロロシラン (OTS : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SiCl}_3$) をトルエンで希釈し、濃度 2.5mM の OTS-SAM 反応溶液を生成した。

室温 21℃、湿度 40%の雰囲気下で、洗浄・親水化したシリコンウェハーを OTS-SAM 反応溶液に 15 秒浸せきした。浸せき後エタノールで 5 分間超音波洗浄を 2 回行うことで、吸着できなかった OTS を取り除いた。例えばステアリン酸添加油での境界潤滑のように溶媒中でのしゅう動試験をモデル化するため、SAM を形成した試片をデカン (Decane : $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$) に浸し液中 AFM によりしゅう動試験を行った。

2・2 測定条件

吸着膜のしゅう動試験には AFM のコンタクトモードを利用した。島状吸着膜の一つのみが中心部付近に配置されるよう測定範囲を設定した。吸着膜のしゅう動時の挙動の観察のため、形状像の断面プロファイルから膜厚を求め、フリクショナルカーブから摩擦力を、フォースカーブから垂直荷重を求め、吸着膜上の摩擦係数を算出した。表 1(a)~1(c)に形状像・摩擦像測定、フリクショナルカーブ、フォースカーブ測定条件を示す。

Table 1(a) Scan condition for obtaining whole topographic and friction images

Scan area	400×400nm
Scan speed	800nm/sec

Table 1(b) Scan condition for obtaining frictional curves

Scan distance	400nm
Scan speed	800nm/sec

Table 1(c) Scan condition for obtaining force curve

Scan distance	800nm
Scan speed	26.7nm/sec

3. 実験結果および考察

3・1 吸着膜の観察

本研究の条件で形成された島状 SAM 膜には大きく分けて 2 種類がある。それぞれの形状像および摩擦像を図 1(a)(b)に示す。構造物上での断面図およびフォースカーブおよびフリクショナルカーブ測定により算出された摩擦係数を図 2 に示す。

Fig.1 Topographic and frictional images of island-shaped SAM

Fig.2 Cross-sectional shape and frictional curves of island-shaped SAM

図 1(a)の島状吸着膜の高さは 2.2nm 程度であり、分子軌道法により計算された OTS 分子の分子鎖長とほぼ一致するのに対し、図 1(b)の島状吸着膜の高さは 0.76nm 程度と OTS 分子長に比べ小さい。図 1(a)は吸着分子が直立し規則正しい配向状態で、凝集により強固な膜を形成していると考えられる吸着膜であるのに対し、図 1(b)は吸着分子のアルキル部分が屈曲し、配向度が低い状態で、凝集による吸着膜の強度増加は小さいと考えられる。しかしながら、いずれの場合の摩擦係数も膜の頭頂部で小さくなり、分子の吸着・配向状態が異なるにも関わらず摩擦低減作用が同程度認められる。

3・2 吸着膜の荷重依存性

吸着分子が直立し、配向度の高い状態で凝集している吸着膜(以下、高配向吸着膜)と吸着分子がアルキル部分で屈曲し、配向度が低い状態で凝集している吸着膜(以下、低配向吸着膜)の形状像を高荷重および低荷重で測定した。測定時の垂直荷重を表 2 に示す。吸着膜の断面図および摩擦係数を図 3 に示す。

Table 2 Normal load for obtaining topographic images

	Low load	High load
well assembled adsorption film	2nN	22nN
less assembled adsorption film	7nN	26nN

Fig.3 Cross-sectional shapes and frictional curves

高配向吸着膜は、測定荷重による吸着膜厚さおよび摩擦係数の変化は小さく荷重依存性がほとんど認められないのに対し、低配向吸着膜は、高荷重測定時にはその厚さが減少し、その時、摩擦係数が大きくなっていることがわかる。高配向吸着膜は配向度が高く凝集仕事により安定化し嵩密度が増加した固体的な膜であるため、厚さの変化も小さく、荷重依存性がないクーロン摩擦に近い特性を示したと考える。低配向吸着膜の荷重依存性については次節で詳細に調査した。

3・3 荷重依存性のある吸着膜の繰り返ししゅう動

低配向吸着膜を繰り返ししゅう動し、厚さおよび摩擦係数の荷重依存性を調べた。しゅう動回数に対する垂直荷重の負荷パターンを図 4 に示した。この時のしゅう動回数と垂直荷重の関係を表 3 に示す。高さ変位に対する垂直荷重、高さ変位に対する摩擦係数をそれぞれ図 5、図 6 に示す。高さ変位は初期の低荷重測定の高さを基準に、平均摩擦係数は初期の低摩擦範囲を基準にしている。

Fig.4 Schematic diagram for applying normal load with number of sliding

Table 3 Normal load and number of sliding

	Nhigh[nN]	Nlow[nN]	Number of sliding
◆	—	2	—
—①	7~10	5	75
.....②	13~15	3	67
—③	17~18	2	31
—④	21~22	1	34
—⑤	25~26	1	34
—⑥		2	268

Fig.5 Relationship between normal load and reduction of film thickness

Fig.6 Relationship between mean friction coefficient and reduction of film thickness

図5の膜厚減少に対する垂直荷重変化の結果から、20nN程度未満の垂直荷重では、膜厚減少の変化と垂直荷重はほぼ比例関係にあることがわかる。この時、除荷すると膜厚は初期膜厚に回復し、弾性的な力学応答を示す。しかし、20nNを超える垂直荷重では、膜厚減少は完全には回復せず、塑性的な力学応答を示すことが分かる。あたかも、バルクな延性固体の応力-ひずみ線図のようである。

また図6から、膜厚の回復がある弾性応答範囲では、平均摩擦係数もまた膜厚減少に比例して増加し、除荷後に回復する弾性応答を示す。しかし、高さの回復がない塑性的な力学応答を示す範囲では、平均摩擦係数の膜厚減少依存性はやや低下し、平均摩擦係数は除荷後も回復しなくなる。この時の平均摩擦係数は永久ひずみに相当する膜厚減少に依存して大きくなる。

以上の結果から、垂直荷重に対して高さ変位が弾性的である範囲では、配向度が低いなりにも凝集している分子同士の相互作用により、回転によるアルキル鎖の屈曲は生じにくく吸着膜全体が弾性体のごとく振る舞うと考えられる。一方、垂直荷重が増加し、弾性ひずみエネルギーが大きくなるとアルキル基のC-C結合の回転障壁を超える分子が生じ屈曲による永久ひずみに相当する膜厚減少を生ずるようになるため、塑性的な力学応答を示し

たものと考えられる。また、高さ変位の増加に対して摩擦係数が増大するのは、高さ変位の大きい状態はカンチレバーの探針と吸着膜の接触面積が大きく、探針が受ける抵抗が大きくなるためと考えられる。

4. 結 言

原子間力顕微鏡を用いて、配向度により異なる違いのある二種類の吸着膜の摩擦による力学応答挙動を観察した。また、その時の摩擦特性についても同時に観察し以下の知見が得られた。

1. 島状吸着膜の厚さが分子長程度の場合は、吸着分子は配向し凝集することで固体化するため、垂直荷重負荷による膜厚減少・摩擦係数の変化は小さくなく、その摩擦はクーロン摩擦的である。
2. 吸着膜の厚さが分子長より小さい場合、吸着分子の配向度は低い。低負荷荷重域で吸着分子どうしの相互作用により分子の屈曲が妨げられるため、その力学応答は弾性的である。しかし、垂直荷重を増加していくと塑性的な力学応答を示す。また、このとき摩擦係数は、カンチレバーの探針と吸着膜の接触面積の増大による抵抗により増大する。

文 献

- 1) 小西, 鈴木, 益子: “吸着有機分子膜の配向構造とナノトライボロジー特性の関係”, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集(福井), (2010), pp.423-424
- 2) 森, 鈴木, 益子: “ステアリン酸トライボフィルムのマイクロトライボロジー測定から見た吸着分子膜の境界潤滑機構の考察”, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集(福井), (2010), pp.425-426
- 3) Bryan B Sauer, R. Scott McLean, and Richard R. Thomas: Tapping Mode AFM Studies of Nano-Phases on Fluorine-Containing Polyester Coatings and Octadecyltrichlorosilane Monolayers, Langmuir, Vol.14, No.11(1988), pp.3047-3051