有機分子自己組織化膜のトライボロジー特性

中 野 美 紀

(独)産業技術総合研究所 先進製造プロセス研究部門 表面機能デザイン研究グループ
〒305-8564 茨城県つくば市並木 1-2-1

(2009 年 8 月 3 日受理)

Tribological Properties of Self-assembled Molecular Layers

Miki NAKANO

Advanced Manufacturing Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)
1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564

(Received August 3, 2009)

The author discuss the effects of the alkylchain length, kinds of molecules and multilayers upon the tribological properties of organosulfur self-assembled monolayers (SAMs) on Au surfaces using a conventional pin-on-plate method. The tribological properties of SAMs covalently bonded to Si and alkylsilane SAM were investigated to examine the effect of the head groups upon the tribological properties. For the alkylchain length effect, the SAMs with longer alkylchains showed lower and more stable friction coefficients than those with shorter alkylchains. For the effect of the kinds of molecules, the SAMs with phenyl rings and those with alkylchains had similar tribological behavior. However, the SAMs with phenyl rings had higher wear resistance than those with alkylchains. For the tribological properties of multilayers, the double layer with outer most layers of methyl groups showed lower friction coefficients than monolayers. The appropriately loosely packed bound molecules of the topmost layer in the double layers probably led to the decreased friction. For the effect of head group, the SAMs with Si-C bond and long alkylchains had low friction coefficients and high wear resistivity.

KEYWORDS : self-assembled monolayer (SAM), friction, Si-C bond, pin-on-plate methods

1. は じ め に

有機分子の自己組織化膜 (self-assembled monolayers, SAM) は、金属や半導体などの固体表面上に簡単に安定な単分子膜を生成することができる¹⁾。同様な有機薄膜である Langmuir-Blodgett (LB) 膜では、単分子膜が分子間力と弱い基板-分子間静電力で単分子膜が保たれているのに対して、SAM の場合には、分子間力に加えて、基板と有機分子間に強い化学結合が存在する (Fig. 1)。したがって、SAM は LB 膜よりも機械的に安定になると考えられている。以上のような特長のため、SAM の応用としては、電子線レジスト²⁾、有機電界効果トランジスタ (field effect transistor, FET) のゲート電

極上への SAM 形成によるペンタセン薄膜のモルフォロジーの改善^{3,4)}などが検討されている。また、トライボロジー的な用途としては、微細機械、特に MEMS の潤滑剤^{5,6)}などが期待できる。

SAM の摩擦特性に関する研究は、従来、分子膜表面における微小領域での化学認識が目的であったため、原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) を用いて、摩擦力を見積もる手法による研究が多く行われてきた⁷⁻¹¹⁾。しかし、潤滑膜としての応用を考える場合には、膜全体としての巨視的な摩擦特性や耐摩耗性の評価が重要となる。また、通常の AFM では摺動速度が一秒当たりマイクロメートルオーダーであるが、実用的な潤滑膜としては、一秒当たりミリメートルからメートルオーダーのより速い摺動速度での摩擦特性を知ることが必要となる。そこで、著者らは、一秒当たりミリメートル

Fig. 1. Schematic diagram of self-assembled monolayer. There is chemical bonding between substrates and molecules.

Fig. 2. Schematic diagram of pin-on-plate tribometer.

オーダーの摺動速度であるピン・オン・プレート型摩擦試験機を用いて (Fig. 2), SAM の巨視的な摩擦特性について調べてきた^{12~15)}。

SAM 作製に用いられる基板としては、金基板およびシリコンやガラス基板のものが代表的である。金基板上の SAM には、分子として有機硫黄化合物を用いる。この有機硫黄化合物は、非常に多くの種類が市販されていること、SAM の作製法がシリコン上の SAM よりも容易であることから、系統的に分子鎖長や官能基の違いによる影響を調べるのに適している。

一方、Si 上の SAM に関しては、アルキルシランなどのシラン系の SAM が主流であり、摩擦特性に関しても報告されている^{25,26)}。しかし、MEMS などの潤滑膜としての実用化を考えた場合には、シラン系 SAM では耐久性が十分とはいえず⁶⁾、より耐久性の高い SAM が必要とされる。耐久性をあげる方法の一つとしては、Satyanarayana らによって報告されている手法で、SAM の上に PFPE (パーフルオロポリエーテル) の新たな層を導入する方法がある^{27,28)}。もう一つは、アルケンなどの不飽和炭化水素やアルコールなどが直接 Si と結合する直接結合型の SAM を用いる手法である。直接結合型の SAM は 1990 年代に Linford と Chidsey によって発見され²⁹⁾、その作成法や化学的特性などが調べられている^{29~33)}。その結果、直接結合型の SAM がシラン系 SAM よりも化学的に高い耐性を持っていることが報告されている³¹⁾。さらに、直接結合型の SAM でも分子・基板間の結合であるヘッドグループが異なると化学的な耐性が異なることがわかっており³³⁾、ヘッドグループの

違いにより膜の特性が異なる可能性が示唆される。

本稿では、ピン・オン・プレート法を用いて金基板上の SAM および Si 基板上の SAM の摩擦特性に関する研究について紹介する。金上の SAM については、第一に、直鎖の分子構造をもつアルカンチオール SAM の摩擦特性の鎖長依存性、第二に、SAM の摩擦特性に対する分子種依存性、最後に、アルカンチオール自己組織化多層膜の摩擦特性について、Si 上の SAM については、ヘッドグループの摩擦特性への影響について述べていきたい。

2. 金上の自己組織化膜の摩擦特性

2.1 アルカンチオール SAM の摩擦特性：アルキル鎖長依存性

金上のアルカンチオール SAM の摩擦特性に関しては、これまでに多数調べられており、AFM を用いた研究などから、アルキル鎖長の長い分子の方が低い摩擦係数を示す傾向があることが報告されている¹¹⁾。筆者らは、巨視的な摩擦特性においても同様な摩擦特性があるかを明らかにするために、ピン・オン・プレート型摩擦試験機を使用して、二種類の鎖長のアルカンチオールについて、摩擦係数の鎖長依存性を調べた¹²⁾。

使用したアルカンチオール分子はドデカンチオール (DDT: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$) とオクタデカンチオール (ODT: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{SH}$) である。SAM の作製は浸漬法により行った。用いた金基板は、ガラス基板に金を蒸着したもので、前処理としては、UV/オゾン処理後、エタノール洗浄を行った。基板の浸漬は室温で行い、溶媒にエタノールを用いた 1 mM のアルカンチオール溶液に 24 時間浸漬した。溶液から基板を取り出した後、エタノールでリンスをした。また、摩擦試験はすべて大気中で行った。

Fig. 3 に摩擦係数の時間変化を示す。3 本のプロットは同じ試料上の異なる場所で行った摩擦試験の結果を示している。鎖長の長い ODT SAM は比較的低い摩擦係数 0.2~0.3 を示し、データのばらつきも小さかった (Fig. 3 (a))。一方、鎖長の短い DDT では、データのばらつきが大きく高い摩擦係数を示すものも存在する (Fig. 3 (b))。次に、摩擦係数に鎖長依存性があらわれた原因を調べるために、摩擦前後の SAM の化学状態を X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) によって調べた。その結果、鎖長の短い DDT SAM の場合にのみ、摩擦試験後に一部の硫黄が酸化されている様子が観察された (Fig. 4)。

アルカンチオールのような直鎖の分子においては、分子間に分子鎖長に応じたファンデルワールス力が働くこ

Fig. 3. Friction coefficients of ODT SAMs (a) and DDT SAMs (b) as a function of sliding time. These three friction test runs were performed at different positions on the same sample.

Fig. 4. XPS spectra of ODT SAMs (a) and DDT SAMs (b) in the S (2p) region before and after friction tests.

とが報告されている¹⁶⁾。したがって、鎖長が短い分子からなる SAM の場合には、鎖長が長い分子からなる SAM に比べて、分子配向が無秩序であると言われている。このため、鎖長が短い分子からなる SAM の場合には、摩擦時にピンが分子膜を突き抜け、分子全体が雰囲気中の水蒸気などとトライボケミカル反応を起こすものと考えられる。Fig. 4 (b) の DDT SAM において、基板と直接結合している硫黄が一部酸化している結果も、このことを示唆している。さらに、分子の配列が無秩序でばらつきがあることから、摩擦係数の値にもばらつきがあらわれたものと考えられる。一方、鎖長の長い分子からなる SAM の場合には、分子間相互作用が強く働くために、耐久性の高い分子膜が形成したと考えられる。以上の結果より、分子膜の摩擦特性と分子膜を構成する分子の化学状態には、密接な関係があり、鎖長の長い分子からなる SAM の方が安定な摩擦特性を示す潤滑膜が形成されるものと考えられる。

2.2 ターフェニルメタンチオール SAM の摩擦特性：分子種依存性

近年、多芳香環を含む分子から作製した SAM に関する研究が行われている^{17~21)}。例えば、ターフェニルメタンチオール (TP1: $\text{C}_6\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}_3\text{SH}$) から作製した SAM については、アルカンチオール SAM よりも紫外光や熱に関して高い耐性を示すことが報告されている^{17,18)}。したがって、TP1 SAM の摩擦特性が高い耐摩擦性を示せば、紫外光や熱にも耐性のある潤滑膜として使用できる可能性がでてくる。筆者は、TP1 SAM および、比較として、直鎖の ODT SAM についてピン・オン・プレート法を使用して、摩擦特性を調べた¹³⁾。

SAM の作製法および金基板は 2.1 と同様であるが、TP1 SAM の作製に用いた溶媒がジクロロメタンである点のみ異なる。Fig. 5 は TP1 SAM および ODT SAM の摩擦係数の時間変化を表している。二本のプロットは同じ試料上の異なる場所で摩擦試験を行った結果である。

Fig. 5. Friction coefficients of two sliding runs measured using a pin-on-plate tribometer on TP1 : (a) and ODT SAMs : (b) as a function of sliding time. These two friction test runs were performed at different positions on the same sample.

Table 1. XPS peak area ratio of C(1s)/Au(4f) and decrease ratio of XPS peak area ratio after sliding. In all the conditions, we measured two or three samples.

Sliding time(h)	XPS peak area ratio		Decrease ratio(%)	
	TP1	ODT	TP1	ODT
0	1.63 ± 0.06	2.01 ± 0.08		
1	1.54 ± 0.09	1.73 ± 0.09	5.5	13.9
10	1.22 ± 0.04	1.25 ± 0.03	25.2	37.8

TP1 と ODT では両者ともほとんど同じ傾向を示している。次に、XPS を使用して、摩擦による表面の分子吸着量の変化を調べた。その結果を **Table 1** に示す。Table 1 は XPS で得られた C(1s)/Au(4f) のピーク面積比およびピーク面積比の減少割合を表している。ピーク面積比は分子の表面吸着量、ピーク面積比の減少割合は分子の表面吸着量の減少割合の指標となる。いずれの表面においても、摩擦により C(1s)/Au(4f) のピーク面積比が減少しており、吸着している分子量が減少していることを示している。しかしながら、ピーク面積比の減少割合を TP1 SAM と ODT SAM で比較すると、ODT SAM の方が大きい。したがって、摩擦に対する膜としての耐久性は TP1 SAM の方が ODT SAM よりも優れていると考えられる。さらに、TP1 SAM の長さは 1.5 nm と DDT SAM (1.44 nm)²²⁾ とほぼ等しい。そのため、多芳香環を含む分子を用いることで、耐久性が高く、より薄い潤滑膜の作製が期待できる。

2.3 自己組織化多層膜の摩擦特性

2.1 および 2.2 で単分子膜の摩擦特性について述べてきた。得られた摩擦係数は、低いもので 0.2-0.3 であるため、潤滑膜としての実用化を考える場合には、より低い摩擦係数が望まれる。筆者は、より低い摩擦係数を得るために、二層構造の多層膜に着目した。HDI で用い

られる PFPE の場合には、固定層と流動層の二層構造で、低摩擦を得られることが報告されている²³⁾。そこで、自己組織化法によって二層構造の分子膜を作成することで同様な効果を期待できると考え、従来から報告されている自己組織化多層膜の手法を用いて²⁴⁾二層構造の分子膜を作成し、摩擦特性の評価を行った¹⁴⁾。**Fig. 6** に作成した多層膜の模式図を示す。一層目には、両端にカルボン酸とメルカプト基を持つメルカプトヘキサデカン酸 (MHA : COOH(CH₂)₁₅SH)、二層目には MHA あるいは、両端にメチル基とメルカプト基を持つ ODT を使用した。一層目と二層目の間には、Cu イオンを導入した。二層目の分子として、表面エネルギーが低いメチル基を末端に持つ ODT を使用することで、低摩擦を実現できると考えた。

単層膜の作製手法、および、用いた金基板は 2.1 と同様である。多層膜の作製手法については、作製した単層膜を 1 mM の酢酸銅溶液 (溶媒 : エタノール) に 5 分浸漬した後、エタノールでリンスし、二層目の 1 mM の ODT あるいは、MHA 溶液 (溶媒 : エタノール) に 24 時間、浸漬した後、エタノールでリンスした。

Fig. 7 に ODT/MHA 二層膜および MHA/MHA 二層膜、比較として ODT 単層膜、MHA 単層膜の摩擦係数の時間変化を示している。最上層が MHA の場合には、

単層膜、二層膜において大きな違いはみられなかった。一方、最上層がODTの場合には、試験開始直後はほぼ同じ値であったが、二層膜の場合には、その後、摩擦係数が減少していったのに対し、単層膜の場合には、徐々に増加していった。

続いてXPSのピーク面積比より摩擦前後の分子膜の平均膜厚を求めた。その結果をTable 2に示す。MHA, ODT最上層のいずれの場合にも、単層膜の摩擦による平均膜厚の減少に比べて、二層膜の平均膜厚の減少は著しく大きいことがわかった。Table 2の結果より一層目と二層目の分子の吸着力が異なることが推測される。すなわち、一層目の分子の基板に対する吸着力に比べて、二層目の分子の一層目の分子に対する吸着力が弱いこと

Fig. 6. Schematic diagram of self-assembled double layer.

が推測される。この推測より、摩擦により脱離が起こる分子の量は一層目よりも二層目の分子の方が多いと考えられ、摩擦により最上層の分子密度が疎になり、そのことが摩擦係数の減少に関与している可能性が考えられる。そこで、ODT/MHA二層膜において、最上層のODT溶液の浸漬時間を変化させることにより、ODT分子の吸着量を変化させた。その時の平均摩擦係数をFig. 8に示す。浸漬時間が24時間の場合に、摩擦係数が最も低くなることがわかった。この結果より、最上層のODT分子が適度な吸着量である時、すなわち、最上層

Fig. 8. Average friction coefficients of ODT ended self-assembled double layers for 30 min as a function of immersion time in ODT solution.

Fig. 7. Friction coefficients of self-assembled layers as a function of sliding time: (a) ODT monolayer, (b) ODT/MHA double layer, (c) MHA monolayer, (d) MHA/MHA double layer.

Table 2. Film thickness (nm) of self-assembled layers estimated from the XPS C(1s)/Au(4f) ratios.

	ODT monolayer	ODT/MHA double layer	MHA monolayer	MHA/MHA double layer
Before friction	2.20	4.63	2.62	5.06
After friction (30 mN, 1 h)	1.97	2.96	2.14	3.73

の ODT 分子の密度が適度に疎であるときに、低い摩擦係数を示すと考えられる。

次に、Fig. 7 における最上層の分子種による摩擦係数の違いであるが、ODT が最上層の場合には、分子膜は疎水性で低い表面エネルギーである一方、MHA の場合には、親水性で表面エネルギーは高いと考えられる。表面エネルギーが高い方が、高い摩擦を示すことが報告されている^{16, 34)}。このことは、Fig. 7 において MHA 最上層の分子膜の方が ODT 最上層の分子膜よりも高い摩擦係数を示すことと一致する。

3. Si 上の自己組織化膜の摩擦特性

Si 上の SAM については、シラン系 SAM に加え、近年、直接結合型の SAM についても調べられてきている。特に、直接結合型の SAM については分子・基板間の結合であるヘッドグループが異なると化学的な耐性が異なることがわかっており³³⁾、ヘッドグループの違いにより膜の特性が異なる可能性が示唆される。そこで、筆者は直接結合型の SAM に着目し、その摩擦特性評価をピン・オン・プレート法により行い、ヘッドグループの違いによる摩擦特性への影響について検討した。

ヘッドグループの影響を調べるために、ヘキサデセン (HD) SAM、ヘキサデカノール (HDO) SAM、オクタデカントリクロロシラン (ODS) SAM の三種類の SAM を使用した。この三種類の SAM は、末端基がメチル基と等しく、鎖長が炭素数 16-18 と近いもので、分子・基板間の結合であるヘッドグループが異なる。ヘッドグループは HD では Si-C、HDO では Si-O-C、ODS では O-Si-O である。また、直接結合型の SAM において鎖長の摩擦特性依存性を検討するために、ヘッドグループが Si-C であるドデセン (DD) SAM においても摩擦特性を調べた。基板には、Si (111) 単結晶を用いた。HD、HDO、DD の直接結合型 SAM の作製には、水素終端 Si (111) 基板を 423 K の 100 mM の溶液 (溶媒：メシチレン) に 2 時間浸漬し、基板を取り出した後、ヘキサン、エタノール、超純水の順にリンスした。ODS のアルキルシラン SAM は、UV/オゾン処理をした Si (111) 基板を 1 mM の溶液 (溶媒：ヘキサデセン) に室温で 24 時間浸漬し、基板を取り出した後、ヘプタン、エタノール、超純水の順にリンスした。

Fig. 9 は HD SAM、DD SAM、HDO SAM、ODS SAM および基板である Si (111) 表面における摩擦係数の時間変化を表している。基板である Si 表面と DD SAM は摩擦試験開始直後に摩擦係数が急激に上昇している。HDO および ODS SAM では、特定の時間までは安定な摩擦係数を示しているが、その後、急激に摩擦係数の上

Fig. 9. Friction coefficients of HD, DD, HDO, ODS, and Si (111) surfaces as a function of sliding time. Normal load was 98 mN and average sliding speed was 2 mm/sec.

Fig. 10. Optical microscope images of HDO (a) and HD SAM surfaces (b) after friction tests for 5 h (a) and 10 h (b) under a load of 98 mN.

昇が観察される。一方、HD SAM においては 12 時間を超えても摩擦係数は安定な値を示しており、摩擦係数の急激な上昇は見られなかった。次に、摩擦後の表面の光学顕微鏡像を Fig. 10 に示す。HDO SAM においては、摩擦痕がはっきり観察され、DD SAM および ODS SAM でも同様な摩擦痕が観察された。一方、HD SAM においては、摩擦痕が全く観察されなかった。これらの結果より、HDO、DD および ODS SAM において摩擦係数の急激な上昇が起こったのは、表面の分子が摩擦により脱離し、表面に摩擦が起こったものと考えられる。一方、HD SAM においては、摩擦後も分子が表面に残っていたために、摩擦が起こらず、摩擦係数も安定な値を保っていたと考えられる。以上の結果より、同程度の長さの鎖長の SAM の場合には、Si-C 結合により基板に吸着している SAM が、Si-O-C 結合により基板に吸着している SAM やアルキルシラン SAM よりも高い耐摩耗性も持つことがわかった。また、同じヘッドグループ、すなわち、分子・基板間の吸着に関与する官能基が等しい場合でも鎖長が DD のように短い場合には、耐摩耗性は低くなり、SAM の耐摩耗性にはヘッドグループに加え、

分子鎖長が重要であるということが示唆される。以上より、Si-C 結合をもち、鎖長が炭素数で 16 程度の SAM を用いることで、アルキルシラン SAM よりも耐摩耗性が高く、長時間安定な摩擦係数を示す SAM を作製できることがわかった。

4. ま と め

本稿では、金上および Si 上の有機分子自己組織化膜の摩擦特性に関する研究の紹介をした。潤滑膜としての応用を考える際には、分子鎖長・ヘッドグループの選択が重要となること、分子種を代えることでさらに耐久性の高い分子膜が作成できる可能性があることがわかった。今後は、さらに過酷な摩擦条件での耐久試験や耐久性を向上させるための分子種の選択、例えば、フッ素を含む分子によって、より薄い膜で低摩擦・高耐摩耗性を実現できる可能性があると考えられる。また、分子膜の物理化学的、表面科学的特性評価も重要であり、これらの評価を加えることで分子種や材料の選択に関する新たな知見が得られることが期待できる。

謝 辞

これらの研究については、石田敬雄氏、安藤泰久氏、三宅晃司氏（産総研先進製造プロセス研究部門）、佐々木信也教授（東京理科大学）、杉村博之教授（京都大学）、沼田俊充氏（日産アーク）、佐野光氏（産総研ユビキタスエネルギー研究部門）ら、多くの方々からご協力を頂いた。この場を借りて深く感謝の意を示したい。

文 献

- 1) A. Ulman : "An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly" (Academic Press Inc., San Diego, 1991) p. 279.
- 2) T. Tani, T. Hosaka, T. Miyake and I. Ohdomari : Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4396 (2004).
- 3) Y.-Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson and T.N. Jackson : IEEE Electron Device Lett. **18**, 606 (1997).
- 4) S. Kobayashi, T. Nishikawa, T. Takenobu, S. Mori, T. Shimoda, T. Mitani, H. Shimotani, N. Yoshimoto, S. Ogawa and Y. Iwasa : Nature Materials **3**, 317 (2004).
- 5) U. Srinivasan, M.R. Houston, R.T. Howe and R. Maboudian : J. Microelectromech. Syst. **7**, 252 (1998).
- 6) M.P. de Boer and T.M. Mayer : MRS Bulletin **26**, 302 (2001).
- 7) T. Ishida, S. Yamamoto, W. Mizutani, M. Motomatsu, H. Tokumoto, H. Hokari, H. Azebara and M. Fujihira : Langmuir **13**, 3261 (1997).
- 8) H.I. Kim, T. Koini, T.R. Lee and S.S. Perry : Langmuir **13**, 7192 (1997).
- 9) K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai : Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4344 (2001).
- 10) A. Takahara, K. Kojio, S.-R. Ge and T. Kajiyama : J. Vac. Sci. Tech. **A 14**, 1747 (1996).
- 11) A. Lio, D.H. Charych and M. Salmeron : J. Phys. Chem. **B 101**, 3800 (1997).
- 12) M. Nakano, T. Ishida, T. Numata, Y. Ando and S. Sasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **42**, 4734 (2003).
- 13) M. Nakano, T. Ishida, T. Numata, Y. Ando and S. Sasaki : Jpn. J. Appl. Phys. **43**, 4619 (2004).
- 14) M. Nakano, T. Ishida, T. Numata, Y. Ando and S. Sasaki : Appl. Surf. Sci. **242**, 287 (2005).
- 15) M. Nakano, T. Ishida, H. Sano, H. Sugimura, K. Miyake, Y. Ando and S. Sasaki : Appl. Surf. Sci. **255**, 3040 (2008).
- 16) R.W. Carpick and M. Salmeron : Chem. Rev. **97**, 1163 (1997).
- 17) T. Ishida, H. Fukushima, W. Mizutani, S. Miyashita, H. Ogiso, K. Ozaki and H. Tokumoto : Langmuir **18**, 83 (2002).
- 18) T. Ishida, M. Sano, H. Fukushima, M. Ishida and S. Sasaki : Langmuir **18**, 10496 (2002).
- 19) B. Bhushan and H. Liu : Phys. Rev. **B 63**, 245412 (2001).
- 20) N. Garg, E. Carrasquillo-Molina and T.R. Lee : Langmuir **18**, 2717 (2002).
- 21) W. Azzam, B.I. Wehner, R.A. Fisher, A. Terfort and C. Woll : Langmuir **18**, 7766 (2002).
- 22) C.D. Bain, E.B. Troughton, Y.-T. Tao, J. Evall, G.M. Whitesides and R.G. Nuzzo : J. Am. Chem. Soc. **111**, 321 (1989).
- 23) X. Ma, H. Tang and J. Gou : Symposium on Interface Tribology, ASME **10**, 61 (2000).
- 24) S.D. Evans, A. Ulman, K.E. Goppert-Berarducci and L.J. Gerenser : J. Am. Chem. Soc. **113**, 5866 (1991).
- 25) Y. Ando, Y. Inoue, K. Kakuta, T. Igari and S. Mori : Tribol. Lett. **27**, 13 (2007).
- 26) M. Masuko, H. Miyamoto and A. Suzuki : Tribol. Int. **20**, 1587 (2007).
- 27) N. Satyanarayana and S.K. Sinha : J. Phys. D Appl. Phys. **38**, 3512 (2005).
- 28) N. Satyanarayana, N.N. Gosvami, S.K. Sinha and M.P. Srinivasan : Philos. Mag. **87**, 3209 (2007).
- 29) M.R. Linford and C.E.D. Chidsey : J. Am. Chem. Soc. **115**, 12631 (1993).
- 30) M.R. Linford, P. Fenter, P.M. Eisenberger and C.E.D. Chidsey : J. Am. Chem. Soc. **117**, 3145 (1995).
- 31) N. Saito, S. Youda, K. Hayashi, H. Sugimura and O. Takai : Surf. Sci. **532-535**, 970 (2003).
- 32) X. Wallart, C. Henry de Villeneuve and P. Allongue : J. Am. Chem. Soc. **127**, 7871 (2005).
- 33) H. Sugimura, H. Sano, K.-H. Lee and K. Murase : Jpn. J. Appl. Phys. **45**, 5456 (2006).
- 34) J.-B.D. Green, M.T. McDermott, M.D. Porter and L.M. Siperko : J. Phys. Chem. **99**, 10960 (1995).