### 新生面のトライボロジー:添加剤吸着とミクロ摩擦特性の観点からの再評価

京都大学大学院工学研究科 機械理工学専攻 教授 平山 朋子

# 1. 緒言

機械要素間の摺動における摩擦や摩耗は機械の寿命やエネルギーの損失などに繋がる ため,摺動面の低摩擦化および摩耗防止は極めて重要な課題であり,トライボロジー分野 で多くの研究が進められている.低摩擦摺動面は固体同士のすきまに潤滑油が入り込むこ とにより,固体同士の接触が回避されることで実現される.摩擦状態は一般的に,境界潤 滑状態,混合潤滑状態,流体潤滑状態の三態に大別されるが,その中でも最も面同士の距 離が近いのが境界潤滑状態である.境界潤滑状態では,油性剤と呼ばれる脂肪酸やアルコ ール,アミンなどの有機化合物の添加剤が表面に化学的,物理的に吸着し,柔らかい層(境 界潤滑層)を形成することによって摩擦特性の向上を図ることができる<sup>10</sup>.また,摺動面 の摩耗や焼付きに関しては,極圧剤と呼ばれる硫黄系,リン系,有機金属系などの添加剤 が表面と吸着,反応することによって防止される.このように摺動面の摩擦特性の理解に おいて,摺動するものの表面と添加剤との吸着性は摩擦を考える上で重要な要素の一つで ある.そのため各種添加剤と金属の組み合わせについて,添加剤分子の金属表面での吸着 構造,吸着層形成のメカニズム,添加剤を複数併用した場合の効果等,これまでに様々な 研究が行われてきた<sup>2,3)</sup>.

添加剤の吸着状態は、添加剤種や下地金属種だけでなく、下地金属の状態にも依存する. 通常、金属の表面は数ナノメートル程度の酸化膜に覆われており、添加剤はその酸化表面 に吸着している.例えば、油性剤の一種である脂肪酸は酸化膜に吸着して金属石鹸を作る ことで境界潤滑層を形成するとされている.金属表面に酸化被膜ができるまでの時間は極 端に短く、10<sup>5</sup>mmHgの高真空では1秒程度、10<sup>8</sup>mmHgの超高真空でも数時間程度と言 われている<sup>40</sup>.それでも、高面圧での摺動による摩耗状態や圧延加工、切削加工のような 状態では、「新生面」と呼ばれる酸化されていない母材が摺動面に露出する.酸化膜の多く はイオン結合であり極性を持っているため、脂肪酸やアミンといった極性を持つ分子を吸 着しやすい.一方で新生面は金属単体であるため極性がなく、極性を持った分子との親和 性は低いとされている<sup>50</sup>.このように新生面は酸化表面とは明らかに化学的性質が異なる. また、新生面は酸化表面に比べて表面エネルギーが高く化学的に活性であるため、真空中 で機械切削面に気化した潤滑油分子を流す実験では潤滑油分子の切断を引き起こすという 研究もある<sup>670</sup>.しかし、新生面に関して潤滑油中での摩擦特性や吸着層の形成についての 研究はあまりなされておらず、特に大気圧下かつ液中で行われたものはほとんどない.

金属の圧延加工においては先述の通り新生面が現れるといわれており,複雑なトライボ ロジー現象が生じている.新生面での摩擦特性を理解することは圧延加工時に適切な潤滑 油,添加剤の選定に役立つ.また,加工力の低減や表面性状の向上,ロールバイトの摩耗 低減などに繋がると考えられる.

本研究では、液中での測定も可能な原子間力顕微鏡(AFM)の水平力顕微鏡モード(LFM) を用いて、潤滑油中においてカンチレバーで銅薄膜試料の表面を繰り返し摺動した. 試料 表面を酸化被膜がなくなると考えられる深さまで少しずつ摩耗させながら同時に摩擦力を 測定し、酸化膜と母材(新生面)のミクロな摩擦特性の変化について調査した. さらに、 摺動中に潤滑油に添加剤を追加することで新生面への添加剤の吸着に伴う摩擦係数の変化 に関しても併せて調査した.

#### 2. 実験試料および潤滑油

本研究では銅の酸化膜と母材表面の摩擦特性の違いを把握するため、シリコンウエハ上 に銅をスパッタリングした成膜試料を作製し、実験に用いた.スパッタリング法で成膜し た銅薄膜を用いた理由は、機械的加工や他の成膜法に比べて表面の凹凸が少ない(Ra~0.1 nm)ため原子間力顕微鏡によるミクロな摩擦特性の把握に適しているからである.成膜 試料の基板には株式会社エレクトロニクスエンドマテリアルズコーポレーション製のシリ コンウエハ(厚さ0.5mm)を使用した.スパッタリング装置は京都大学ナノテクノロジー ハブ拠点のキャノンアネルバ株式会社製のスパッタリング装置 EB1100 を使用した.

一般的な潤滑油はベースオイルと添加剤から成り立っている.本研究では、ベースオイルとしてヘキサデカン(C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>)を、また添加剤にはステアリン酸(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH) およびヘキサデカンチオール(CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>SH)を用いた.ステアリン酸を用いた理由は、 典型的な飽和高級脂肪酸であり、極性基であるカルボキシ基によって銅の酸化表面に化学 吸着することが知られているためである.ヘキサデカンチオールを用いたのは、Pearson の Hard and Soft Acids and Bases の原理<sup>8</sup>において、soft な塩基である金属新生面と反 応しやすいとされる soft な酸に分類されるためである.本研究では、添加剤濃度を 0.2wt% としてベースオイルに溶かした.

#### 3. X線光電子分光分析装置による銅薄膜試料表面の酸化膜厚測定

本研究では銅薄膜の酸化層厚さの測定のために,京都府中小企業技術センターのアルバック・ファイ株式会社製多機能走査型X線光電子分光分析装置 PHI5000 VersaProbe II を 使用した. 20nm の厚さの銅薄膜を表面にスパッタした試料基板を XPS の試料ホルダーに カーボンテープで貼りつけ,測定室に導入した.スペクトル測定と Ar+イオンエッチング

(2 mm×2 mm の範囲を 0.5keV で 30 秒間)を交互に行うことで,各深さに対するスペ クトルを得た.なお,Ar+イオンエッチングによる銅薄膜エッチングレートは約 0.6nm/ 分であった.

分析によって得られた元素濃度の深さ方向分布を図1に示す.これより,O1sのピークが9回目の測定,すなわちAr+スパッタ時間が4分のときには完全に消えていることが分かる.これより,銅の酸化膜の厚さは0.6×4.0=2.40nm 程度であることが分かった.



図1 XPS による対象銅薄膜基板の深さ方向の元素濃度分布

### 4. 原子間力顕微鏡を用いた銅薄膜試料表面の摩擦力測定

# 4.1 原子間力顕微鏡の構成(図2)

原子間力顕微鏡(atomic force microscope, AFM)は走査型プローブ顕微鏡の一種であ る. プローブと試料表面との間にはたらく原子間力(斥力)を微小な板バネであるカンチ レバー(片持ち梁)を用いて測定し,プローブと試料表面の距離を一定に保つようにプロ ーブを試料表面に沿って水平(XY)方向に走査することでナノメートル以下の精度で試料 表面の形状を取得する.カンチレバーの変位は光テコ法によって検出される.すなわち, 半導体レーザから水平に射出されたレーザはビームスプリッタで鉛直(Z軸)方向に向き を変えてカンチレバーの背面で反射し,ミラーを経て4分割フォトダイオード(ディテク タ)に入射する.カンチレバーは試料表面との原子間力によってたわみ,反射光の角度が 微小に変化するので,その相対変化をテコのように拡大してフォトダイオードで検出する. このようにしてカンチレバーの変位を検出しながら,その変位が目標値(オペレーティン グポイント)と一致するように,試料の乗ったチューブピエゾスキャナをZ方向にフィー ドバック制御しながらXY方向に走査することで試料表面の凹凸に追従する.X正方向へ の走査(トレース)ののち同じところをX負方向へ走査(リトレース)することをY方向 に1画素分ずつ走査しながら繰り返すことで,試料表面の高さなどの情報を1枚の画像と して得ることができる.

また、水平力顕微鏡(lateral force microscopy, LFM)は摩擦力顕微鏡(friction force microscopy, FFM)ともよばれ、表面に平行な方向の力を検出する方式である. AFM の コンタクトモードで走査方向をカンチレバーの長手方向と垂直な方向にすることで、プローブにかかる摩擦力のモーメントでカンチレバーにねじれが生じる. 4 分割フォトダイオードの上下 2 枚の差分をとることでカンチレバーの反りから表面の形状を、左右 2 枚ずつ

の差分をとることでカンチレバーのねじれから摩擦力を測定することができる.



図2 原子間力顕微鏡の構成

### 4.2 実験装置

本研究において,試料の摺動および摩擦力測定には(株)島津製作所製の走査型プロー ブ顕微鏡 SPM-9700 を溶液中観察用のカンチレバーホルダーとともに使用した.カンチレ バーにはオリンパス(株)製のマイクロカンチレバーOMCL-AC160TS を用いた.ただし 新品のカンチレバーでは銅薄膜試料を削りすぎてしまうため,実験で使用する前に,実験 に用いたものと同じ銅薄膜試料にヘキサデカンを滴下して「ならし摺動」を行うことで, カンチレバー先端を適度に丸め,面圧を低くしてから使用した.

### 4.3 実験手順と条件

表面の摩擦係数測定は,以下の手順で行った.繰り返し摺動の回数は摺動範囲全体の走 査を1回として数えた.

- ① 試料をセルに両面テープで貼りつけ, SPM-9700 に取り付け.
- ② 基油 (ヘキサデカン)のみを 70.0µL 滴下.
- ③ フォースカーブを5点で測定.
- ④ LFM モードを用い, 5.0µm 四方の範囲を低面圧で観察.
- ⑤ LFM モードを用い、観察した範囲の中央 1.0µm 四方の範囲を高面圧で繰り返し摺動.
- ⑥ 摺動を続けながら、添加剤(ステアリン酸)を0.2 wt%の濃度で溶解したヘキサデカン 溶液 70.0µLを滴下.その際、ノイズによってプローブが表面から離れないよう、マイ クロピペットを用いて 30 秒程度かけてゆっくりと滴下.
- ⑦ ⑤と同じ 1.0µm 四方の範囲を同じ条件で繰り返し摺動.
- ⑧ ④と同じ 5.0µm 四方の範囲を観察.

なお,一度使用した試料基板はステアリン酸が化学吸着している可能性があるので,実 験ごとに新しいものを用意した.カンチレバー,カンチレバーホルダーおよび試料を固定 するセルは実験が終わるたびに非極性溶媒であるヘキサンと極性溶媒であるイソプロパノ ールを用いて洗浄した.

# 4.4 結果と考察

本実験を始める前に、その酸化膜を摺動時の摩耗によって取り除くに至る摺動回数を確認するため、摺動回数と摩耗深さの関係を調査した.縦軸に摺動部での最大深さを、横軸に摺動回数を取り、データをプロットしたグラフを図3に示す.破線で示したのは最小二 乗法による原点を通る近似直線であり、その傾きは0.0322nm/回、R<sup>2</sup>値は0.9079であった.3章での分析により酸化膜厚さは2.40nm程度であることが分かっているため、本研究の実験条件では、70回程度の繰り返し摺動で酸化膜が削り取られ、新生面が露出することを確認した.



図3 カンチレバーによる摺動回数と摩耗深さの関係

次に, 摺動における摩擦係数測定結果を図4に示す. なお, 図4においては, 縦軸に摩 擦係数, 横軸に摺動回数を取っている. なおその実験においては, 初期の摺動回数(4. 3節の⑤の工程)をパラメータとして振っている. つまり, 表面で任意の回数摺動を行い, 規定量表面を摩耗させた後に⑥の工程(パルミチン酸混入潤滑油の滴下)を行った. なお, 図4のグラフにおいては, パルミチン酸混入潤滑油の滴下を行った時点を横軸の「0回」 として表示している.



図4 摺動中の摩擦係数の変化(横軸の「0回」時に添加剤入り潤滑油を滴下)

本結果を見ると、同じスパッタ法で成膜した銅基板であるにも関わらず、摩擦係数の絶 対値が大きく異なっている様子が見て取れる.摩擦係数の絶対値がばらつく原因はカンチ レバーの形状の個体差が主であると考えられる.カンチレバーはシリコン半導体 IC を製 造するプロセスを応用し、エッチングなどの加工法で1枚のシリコンウエハから300~400 個が一度に作製される.ウエハ内でのエッチングレートの差などの理由で寸法にばらつき が生じる.カンチレバーを自由端に集中荷重がかかる矩形断面の片持ち梁としたときのバ ネ定数はカンチレバーの幅と厚さおよび長さに大きく依存するため、個体ごとの寸法の微 小なばらつきが摩擦係数の絶対値に大きく影響を及ぼしたと言える.

一方,全ての測定結果において摩擦係数の絶対値にばらつきがあるものの,いずれの場 合においても,(1)最初の数十回の摺動で摩擦係数が急激に下がったのち,変化がほぼ見ら れない状態となり,(2)ステアリン酸入り潤滑油を追加すると,直後に摩擦係数が上がり, (3)追加前の状態まで下がって落ち着く,という3つの傾向は共通していることが分かる. ヘキサデカンチオール溶液を加えた場合は,(1)および(2)は同様であるが,(3)追加前と比 べて高い摩擦係数で落ち着く,という傾向が見られた.(1)は実験開始から30回程度の摺 動における現象であり,表面のなじみによるものであると考えられる.(2)は調査の結果, 工程②で滴下した基油と後から滴下した潤滑油との間の温度差に起因することが分かった. 後から滴下した潤滑油の方がやや温度が低く,その粘性の影響が現れたものであり,添加 剤入りの潤滑油を滴下したためではないことを確認した.

本実験結果として重要な点は(3)であるため、その点に関して考察する. 添加剤入り潤滑 油滴下前の摩擦係数の平均値,滴下直後および滴下後の安定した摩擦係数の平均値を図 5 に示す. なお、横軸に「条件 Cu1」等のラベルが付いているが、末尾の数字は添加剤入り 潤滑油を追加で滴下するまでの摺動回数を表している.また,「int」の文字が付いたもの は「インターバル」を意味し,添加剤入り潤滑油を滴下する前に2時間放置したものを示 している.これより,「追加直前(青)」および「追加後安定した値(グレー)」にほぼ変化 がないことが見て取れる.一方,条件 Cu140int においては,「追加直前」の値に比べ,「追 加後安定した値」は有意に低い値となっている.これより,摺動を続けている中で添加剤 入り潤滑油を滴下した場合は,添加剤が新生面に吸着しにくく摩擦係数を下げる効果がほ ぼないが,途中から摺動しない状態で十分時間を置けば,また表面に酸化膜が形成され, 添加剤が吸着して摩擦係数低減効果を発揮することが分かった.なお,添加剤にヘキサデ カンチオールを用いた際の最終的な摩擦係数が上がった原因は,ヘキサデカンチオールの 新生面への吸着に依るものと考えられる.HSABの原理®において hard な塩基であるス テアリン酸イオンよりも,soft な塩基であるヘキサデカンチオールが soft な酸である新生 面と反応しやすく,繰り返し摺動による表面の除去よりも早く吸着膜を形成した可能性が 示唆されたと言える.



図5 添加剤入り潤滑油滴下前後の摩擦係数の平均値

# 5. 結言

本研究では、銅の酸化膜と母材表面(新生面)の摩擦特性の把握を目的として、XPS を 用いた銅薄膜試料の酸化膜厚測定、および、AFM を用いた銅薄膜試料の油潤滑下での繰 り返し摺動による摩擦係数変化に関する調査を行った。得られた結論を以下に示す。

 AFM を用いて銅薄膜試料を基油(ヘキサデカン)中で繰り返し摺動したところ,実 験開始時に摩擦係数が急激に下がって安定した.その後,添加剤入り潤滑油を滴下し たところ,滴下直後は一旦摩擦係数が上がるものの,その後,一定値に落ち着く挙動 を採ることが分かった.実験開始時の摩擦係数の急激な低下は表面のなじみに依るも のであり,また,添加剤入り潤滑油滴下直後の短期的な摩擦係数の上昇は液体自体の 温度差による粘性増加の影響であることを確認した.

- ・ 添加剤にステアリン酸を用いた場合は、添加剤入り潤滑油の滴下直前とその後安定した摩擦係数との間にほぼ差異が見られなかった.これは、新生面の露出により、ステアリン酸の吸着が抑制されたためであると考えられる.一方、新生面と反応すると考えられるヘキサデカンチオールを添加剤として用いた場合は、滴下前よりもやや高い摩擦係数値で落ち着くことが分かった.これは添加剤の吸着が何らかの形で表面に作用したためであると言える.
- 一連の実験により、新生面露出時は添加剤の吸着特性が大きく変化することが分かった。新生面の露出は瞬時に生じる現象でありその実験は難しいが、トライボ試験においては、酸化膜の有無も含め、表面の状態をよく把握した上で実験を行う必要があることをあらためて確認した。

# 謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成により実施された.ここに深く感謝の意を記す.

# 参考文献

- 1) 岡本,中山,佐藤,トライボロジー入門,幸書房 (1990).
- 2) T. Hirayama, R. Kawamura, K. Fujino, T. Matsuoka, H. Komiya, H. Onishi, Cross-Sectional Imaging of Boundary Lubrication Layer Formed by Fatty Acid by Means of Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, Langmuir, 33, 40 (2017) 10492.
- T. Hirayama, M. Maeda, Y. Sasaki, T. Matsuoka, H. Komiya, M. Hino, Growth of Adsorbed Additive Layer for Further Friction Reduction, Lubrication Science, 31, 5 (2019) 171.
- 4) 玉井,新生固体表面の活性-こと潤滑に関連して,表面,24,4(1986)189.
- 5) 森,表面化学から見た境界潤滑-潤滑油添加剤のトライボケミカル反応に対する新生面 の役割,JTEKT エンジニアリングジャーナル,1008 (2010) 2.
- 6) 森, 杉本, 晴山, 鋼切削面における潤滑油成分の吸着, 表面科学, 5, 1 (1984) 22.
- 7) 設楽,森,1B~4B 族金属および合金新生面の化学活性,表面科学,14,6(1993)336.
- R. G. Pearson, Hard and Soft Acidds and Bases, Dowden Hutchinson & Ross inc (1973).