

界面束縛鎖を用いた超潤滑表面の構築に向けた トランススケールアプローチ

所属： 三重大学 工学研究科 分子素材専攻

助成対象者： 藤井 義久

概要

本研究では高分子鎖と基板との相互作用を制御することで変化する界面束縛鎖の分子鎖凝集状態や厚み・密度といったナノスケールの構造とマクロの摩擦・摩耗特性との相関を明らかにし、またナノからマクロのトランススケールな知見を理解・制御することを目指して実験を遂行した。摩擦特性評価は、荷重変動型摩擦摩耗試験および水平力顕微鏡測定に基づきマクロおよびミクロスケールでそれぞれ評価した。界面吸着層が同じ高分子から成るスピンコート膜と比較して低摩擦特性を示すことが明らかとなった。さらに、界面近傍の吸着分子鎖の凝集状態が摩擦特性と関係していることを本研究課題の遂行により明らかにした。

abstract

In this study, by controlling the interaction between the polymer chain and the substrate, we clarified the correlation between the nanoscale structure such as the molecular chain aggregation state, thickness and density of the interfacial restricted chains and the macroscopic friction/wear characteristics. Friction Characterization of frictional properties were performed on a

macro and micro scale based on load-variable frictional wear testing machine and lateral force microscopy, respectively. It was revealed that the interfacial adsorption layer exhibits low friction characteristics as compared with the spin coating film, although it is the same polymer (polystyrene). Furthermore, it was clarified that the aggregation state of the adsorbed molecular chains near the substrate interface is related to the frictional properties.

研究内容

「背景」

近年、環境問題への意識の高まりから、熱効率の向上による工作機械などの省エネ化や、耐摩耗性の向上による製品の長寿命化など、環境低負荷につながる材料開発が求められている。これらの課題解決の一つに表面改質技術が期待されており、中でも、界面に生じる摩擦によって多くのエネルギーが損失していることから、低摩擦特性に関する研究が展開されている。さらに、機械・機器の故障の75%が摩耗に起因すると言われているため、摩擦や摩耗のメカニズムを理解して、低摩擦な表面（界面）を構築することは学術的な観点のみならず、工業的にも極めて重要である。これまで、摩擦・摩耗の低減には潤滑油などの液体使用が一般的であったが、最近では、高分子ブラシを用いた低摩擦表面やダイヤモンド膜を使用した低摩擦・耐摩耗化の研究も盛んにおこなわれている。しかしながら、筆者らが考える界面吸着鎖¹⁾を利用した低摩擦あるいは耐摩耗性の機能表面構築に関する研究例はほとんどない。

「目的」

本研究では申請者が見出した「界面束縛鎖」におけるナノスケールの構造と物性を精密に制御することで、マクロの摩擦現象における「超潤滑表面」の構築に挑戦する。マクロな力学特性に関して、ナノスケールにおける現象(凝集状態、吸着など)メカニズムの解析結果を起点とし、その関連性をトランススケールに明らかにする。

「結果」

試料として、重量平均分子量が 96.4k および 427k の単分散ポリスチレン (PS) を用いた。膜はピラニア酸 (硫酸 : 過酸化水素 = 3 : 1) 処理により表面を洗浄後、フッ酸処理を施し疎水化したシリコン基板上にスピコート法により作製した。PS 膜を 150 °C で 48 時間真空加熱することで製膜履歴を除くとともに、シリコン基板との界面に界面吸着層を形成させた。また、熱処理したスピコート膜を良溶媒中に浸漬後、繰り返し良溶媒で濯ぐことで未吸着の PS 分子鎖を取り除き界面吸着膜を作製した。分子量が 96.4k および 427k の界面吸着層の厚みはそれぞれ 6.6 nm および 11 nm であった。また、原子間力顕微鏡観察に基づき評価した界面吸着層の表面粗さ (RMS) は 0.2 nm 程度であり、スピコート膜との差は観られなかった。(Figure 1)

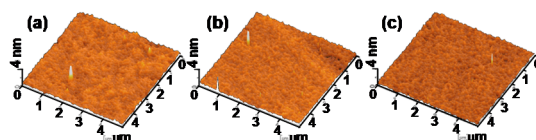


Figure 1. Surface morphologies of (a) spin coated film, adsorbed layers rinsed by (b) toluene and (c) chloroform, respectively.

摩擦特性評価は、荷重変動型摩擦摩耗試験および水平力顕微鏡測定に基づきマクロおよびミクロスケールでそれぞれ評価した。マクロスケールでは、荷重変動型摩擦摩耗試験システム (HHS2000, Shinto Scientific Co., Ltd.)、圧子は半径 3 mm のステンレス球を使用し、往復速度が 5 mm/sec の条件で行った。水平力は、走査フォース顕微鏡 (Nanocute, SII Nano Technology Inc.) を用いた。水平力は探針を走査する際のカンチレバーのねじれから計算するため、摩擦力と等価であると考えられる。

Figure 2 は摩擦試験機で評価したマクロスケールの動摩擦力と摺動回数の関係である。スピコート膜およびクロロホルム浸漬により作製した界面吸着膜では、摺動回数の増加に伴い動摩擦力が増加し、200 回以降あたりから一定値に漸近する挙動が観測された。一方、トルエン浸漬により作製した界面吸着層においては、摺動回数の増加に伴う動摩擦力の増加は観測されず、摩擦初期から低い値を維持していた。平衡状態に到達した領域

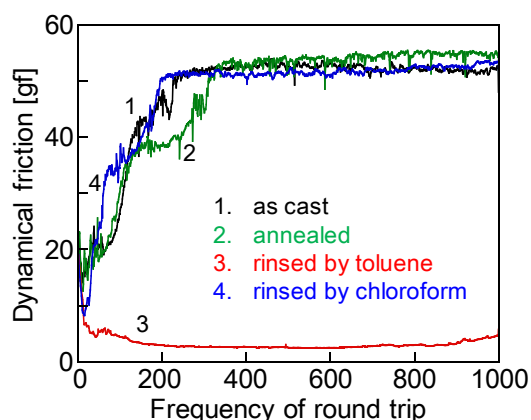


Figure 2. Dynamical frictions as function frequency of round trip.

における動摩擦力を比較すると前者はおよそ 50 gf であったのに対して、トルエン浸漬由来の界面吸着層の動摩擦力は 3 gf と極めて小さい。同じポリスチレンから成る薄膜であるにもかかわらず、界面吸着層上の動摩擦力はスピコート膜のそれと比較して 20 分の

1 程度であり、低摩擦表面と考えることが出来る。また、Figure 2 では同じ界面吸着層であっても、浸漬した良溶媒によって動摩擦力の挙動は全く異なっていた。これは、溶媒の種類によって、浸漬後の界面吸着層の分子鎖凝集状態が異なることを示唆している。そこで、溶解度の観点から検討を行うために、高分子と溶媒の溶解度パラメーターの距離 (R_a) を算出した。ここでトルエンとクロロホルムの R_a はそれぞれ、 $4.1 \text{ MPa}^{1/2}$ と $1.6 \text{ MPa}^{1/2}$ であり、クロロホルムの R_a が小さいことがわかる。したがって、クロロホルムのほうがポリスチレンと親和性が高いことを意味している。そのため、膜を良溶媒に浸漬し、未吸着鎖を溶出する過程で、シリコン基板表面に吸着している界面近傍の分子鎖と相互作用し、トルエン浸漬した界面層と異なる分子鎖凝集状態を形成していることが推察される。

Figure 3 は走査フォース顕微鏡を用いて膜表面を走査した際の水平力の平均値である。摩擦試験機で測定した結果と同様に、トルエン浸漬により作製した界面吸着層の水平力が最も低い値を示した。さらに、クロロホルム浸漬で作製した界面吸着層がスピンコート膜と同程度の水平力の値であることもマクロスケールの摩擦力と同じ傾向を示している。

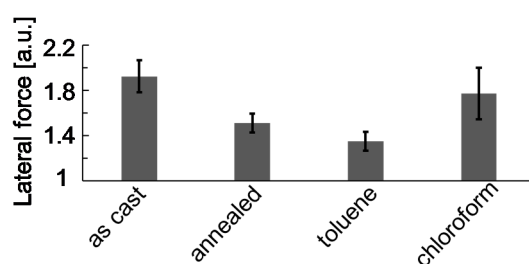


Figure 3. Lateral force of each films surface obtained by scanning force microscopy.

さらに、分子量の効果を検討するため、96.4k および 427k の界面吸着層表面における水平力を比較した。その結果、それぞれの水平力は $0.47 \pm 0.02 \text{ V}$ および $0.68 \pm 0.03 \text{ V}$ であり、分子量が高いほうが、水平力、つまり摩擦力が高いことが示唆された。これは、界面吸着層の厚みと分子鎖の束縛の程度と関係していると考えられる。以上の結果より、界面吸着層が同じ高分子から成るスピンコート膜と比較して低摩擦特性を示すことが明らかとなった。さらに、界面近傍の吸着分子鎖の凝集状態が摩擦特性と関係していることが示唆された。

「今後」

界面束縛鎖に対する熱処理の効果を検討し、強固な束縛鎖の上に緩い束縛鎖を形成させることで摩擦特性の精密制御に挑戦する。さらに、液中での摩擦特性も検討を行うことで社会のニーズに沿った潤滑表面の構築を目指す。

引用文献

- 1) Y. Fujii, Z. Yang, J. Leach, H. Atarashi, K. Tanaka, O. K. C. Tsui, *Macromolecules*, **42**, 7418–7422 (2009).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

執筆中

[口頭発表]

1. 西脇雄大, 西川瑚乃, 藤井義久, 鳥飼直也, “シリコン基板表面に形成されたポリスチレン吸着鎖の摩擦特性”, 第 69 回高分子学会年次大会, オンライン開催, 2020 年 5 月 27 日.
2. 西川瑚乃, 西脇雄大, 藤井義久, 鳥飼直也, “ポリスチレン界面吸着鎖の摩擦特性に及ぼす分子量の効果”, 第 68 回レオロジー討論会, オンライン開催, 2020 年 10 月 21 日.

[ポスター発表]

1. 田島慎平, 藤井義久, 鳥飼直也, “シリコン基板上のポリスチレン吸着鎖の熱安定性と摩擦特性”, 第 70 回高分子討論会, オンライン開催, 2020 年 9 月 6 日.

[その他]

無し