

Ar ガスクラスターイオンビームを用いた脂肪酸吸着膜の弾性率測定

Elastic modulus measurement of fatty acid adsorption film using Ar gas cluster ion beam

関西大・システム理工（正）*谷 弘詞 関西大（正）川田 将平 関西大（正）呂 仁国

関西大（非）小金沢 新治 関西大（正）多川 則男

Hiroshi Tani*, Shouhei Kawada*, Renguo Lu*, Shinji Koganezawa*, and Norio Tagawa*

*Kansai University

1. はじめに

脂肪酸に代表される摩擦低減剤は金属表面に化学吸着膜を形成して固体接触の割合を減少させて摩擦を低減させる。接触界面におけるこれらの吸着膜の機械特性は、摩擦係数や摩耗特性を考慮する際に重要なパラメータと考えられる。しかし、ステアリン酸吸着膜の厚さは 2nm 程度であり極めて薄く、そのヤング率などを測定するのは困難である。Vladimir et al. はステアリン酸 LB 膜の弾性率を 1~5GPa(1)と、Burns et al. はチオール単分子膜のヤング率を 8GPa(2)と、Leng et al. は自己組織化単分子膜 (SAM) (C8, C15) のヤング率を 20±10GPa(3)と、Engelkes et al. は SAM 膜のヤング率を 50~75GPa(4)としている。これらの研究結果によると脂肪酸吸着膜のヤング率は測定によって大きく異なっている。一方、Ar ガスクラスターイオンビーム (Ar-GCIB) を用いた数 nm の薄膜のヤング率測定が可能になってきている(5)。そこで本研究では、Ar-GCIB を用いて、Si ウエハ上に成膜した脂肪酸 LB 膜のヤング率測定を試みた。

2. Ar-GCIB を用いた弾性率測定

Fig. 1 のように Ar クラスターを高速で試料表面に照射すると、試料表面との衝突により $\text{Ar}^+ \sim \text{Ar}^{+5}$ と言った低原子数のクラスターに解離して反跳する。この際、試料表面の弾性率が大きい場合、Ar クラスターの解離度が増加し、逆に弾性率が小さいと解離度は減少する(5)。このクラスター解離度は試料表面におけるクラスター衝突時の試料表面の応力と関係があり、クラスターの弾性率、密度、入射速度と試料表面の密度が判明していれば試料表面の弾性率を求めることが出来る。我々はあらかじめヤング率が分かっている標準サンプルで解離度と衝突応力との関係を求め(5)、その関係から測定した解離度から試料表面の弾性率を推定した。具体的には Ar 原子約 3000 個からなる Ar^{+3000} —GCIB を試料表面に 45 度の角度で速度 4km/s で照射し、解離した Ar クラスター強度を TOF-SIMS で測定した。

3. 実験サンプル

実験に用いた脂肪酸はミスチリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキシン酸の 4 種類であり、LB 法によりシリコンウエハ上に単分子膜として成膜した。作成した LB 膜はエリプソメータにより膜厚測定を行った後、アセトンに浸漬リノスした後、再度膜厚測定を行った。リノス前後の LB 膜の膜厚測定結果を脂肪酸の炭素数で整理すると Fig. 2 のようになった。炭素数が増加するに伴いリノス前、リノス後の膜厚ともに増加した。リノス後の膜厚は炭素数が小さいほどリノスによる膜厚減少が大きかった。すなわち、炭素数が小さいほどリノス後の脂肪酸膜の被覆率は低いと考えられる。言い換えれば、炭素数が小さいほど脂肪酸膜はリノスによって洗い流されやすいことを示している。

4. 実験結果

Fig. 3 に Ar-GCIB の代わりに Bi^{2+3} を 1 次イオンとして測定したステアリン酸膜の深さ方向分析結果を示す。ここでは代表的なフラグメントとして脂肪酸成分の C_3H_7^+ とシリコン基板の Si^+ を示している。表面では C_3H_7^+ の強度が大きく 50 回程度のエッティングサイクルまでは同程度の強度で推移し、その後減少する。その現象に伴い Si^+ 強度は増加することから、この 2 つの曲線の交点付近のエッティング回数でステアリン酸膜と Si 表面の界面に達したと推定される。

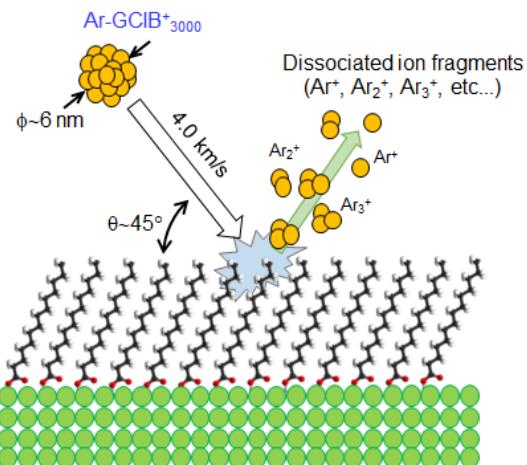


Fig. 1 Schematic of Ar-GCIB collision on sample surface

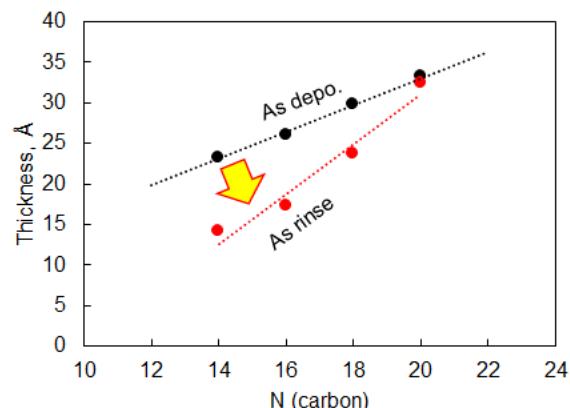


Fig. 2 Film thickness of LB films before and after rinse

次に Ar-GCIB を 1 次イオンとして Ar 解離度を測定した。Ar 解離度は $Ar_2^+/(Ar_2^++Ar_3^+)$ の強度比として定義した。同様にエッティングを行いながら深さ方向の Ar 解離度を求めた結果を Fig. 4 に示す。Ar 解離度は数回のエッティングサイクルまでは同程度の値を示しているが、その後はエッティング回数とともに増加している。エッティングサイクルが 200 回ではほぼ同じ値となっている。このことから、エッティングサイクルが増えると脂肪酸膜の膜厚が減少するためシリコン基板の影響が徐々に大きくなっていると考えられる。また、脂肪酸の炭素数に着目すると炭素数が小さいほど Ar 解離度が大きくなっている。

そこで、脂肪酸吸着膜の密度がバルク密度と同じと仮定してエッティング回数 0~2 回の平均 Ar 解離度から弾性率を求めた。結果を Fig. 5 の Raw データとして示す。求めた弾性率は炭素数の増加に伴い直線的に減少していることが分かる。ここで、Fig. 2 に示したリンス前後の膜厚変化を考慮すると炭素数が小さいほど膜厚減少が大きいことから、脂肪酸膜の被覆率は炭素数が小さいほど低いと考えられる。すなわち、被覆率の低い脂肪酸膜で求めた弾性率はシリコン基板と脂肪酸膜の両方を含んだ弾性率として測定されていると考えられる。そこで、リンス前後の膜厚比 (= リンス後膜厚 / リンス前膜厚) を被覆率と考え、シリコン基板の弾性率を 170GPa として補正を行った。Fig. 4 に示した Corrected データがこの補正を行った結果である。この補正を行うことで炭素数依存性はほぼなくなり、弾性率として約 40GPa という結果を得た。

この得られた弾性率は Engelkes らの結果に近い値である程度妥当な値と考えている。また、脂肪酸吸着膜が 40GPa 程度の弾性率を持っていると考えると境界潤滑状態における固体間の脂肪酸吸着膜にはある程度の荷重分担能力があると推定される。

4.1 結論

Ar-GCIB を用いて LB 法で作成した脂肪酸吸着膜の弾性率を測定した。その結果、脂肪酸吸着膜の被覆率は炭素数が少ないと低下すること、脂肪酸吸着膜の弾性率は約 40GPa であると推定された。

文献

- 1) V. V. Tsukruk, V. N. Bliznyuk, J. Hazel, D. Visser, M. P. Everson, *Langmuir*, 12 (1996), pp. 4840-4849
- 2) A. R. Burns, J. E. Houston, R. W. Carpick, T. A. Michalske, *Langmuir*, 15 (1999), pp. 2922-2930
- 3) Y. Leng, S. Jiang, *J. Chem. Phys.* 113 (2000), pp. 8800-8806
- 4) V. B. Engelkes, C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006), pp. 10011-10020
- 5) K. Mochiji, et al., *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 28, 2014, 2141-2146.
- 6) H. Tani, R. Iu, S. Koaganezawa, N. Tagawa, *J. Adv. Mech. Des. Syst. Manuf.*, 15 (2021), 21-00327

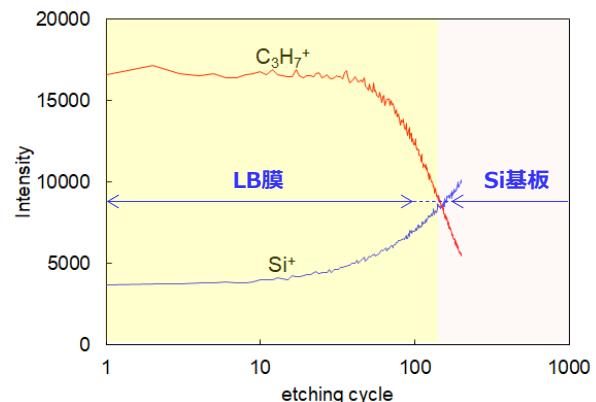


Fig. 3 Depth profile measured using Bi^{2+}_3 primary ion and Ar-GCIB etching.

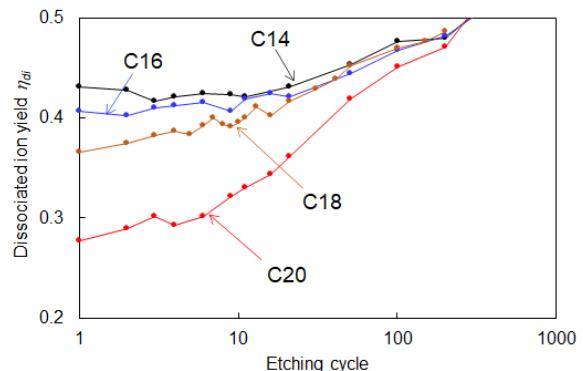


Fig. 4 measured dissociated ion yield as a function etching cycles.

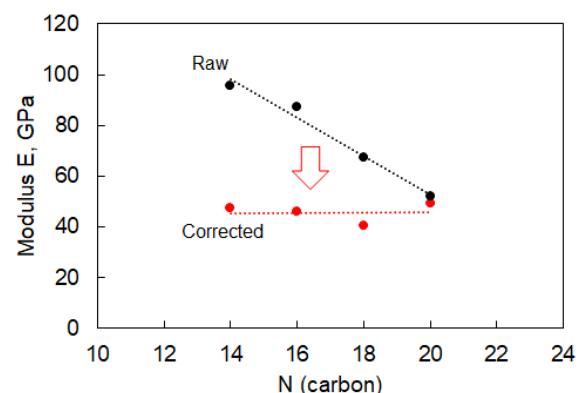


Fig. 5 Raw and corrected moduli using film coverage.