

# 摩擦フェイドアウトを発現したトライボフィルムの TOF-SIMS 分析による炭素 $sp^1$ 結合の評価 Evaluation of Carbon $sp^1$ Bonding for Friction Fade-Out Tribofilms by TOF-SIMS Analysis

東大(正)\*野坂正隆, 東大(非)東海英顯, 東大(名誉)加藤孝久, 都産技研(正)徳田祐樹, 都産技研(正)川口雅弘

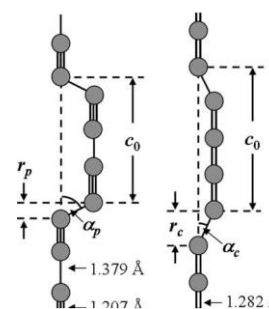
Masataka Nosaka\*, Hideaki Tokai\*, Takahisa Kato\*, Yuuki Tokuta\*\*, Masahiro Kawaguchi\*\*

\*The University of Tokyo \*\*TIRI

## 1. はじめに

摩擦フェイドアウト(Friction Fade-Out, FFO)は, ppm レベルのエタノール蒸気を添加した水素雰囲気において, 触媒作用を有する  $ZrO_2$  ピンと a-C:H の DLC 膜の摩擦係数が, 高荷重・高面圧 (63.7N,  $P_{max} = 2.6GPa$ )でも  $10^{-4}$  レベルに至る極限の摩擦現象で, その荷重限界は未知である<sup>1)</sup>. FFO を発現したトライボフィルムは, 3nm レベルの軟質な炭素  $sp^2/sp^3$  結合の下は硬質な  $sp^1$  結合が主成分で, 脱水素化反応で  $sp^1$  結合が形成された可能性を XPS 分析で示した<sup>2)</sup>. 重水素 D や炭素同位体  $^{13}C$  でエタノールをラベリングした飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)から, トライボフィルムがエタノールのエチル基の水素や炭素で支配的に構成されたことを示した<sup>3,4)</sup>.

本研究では,  $^{13}C$  エタノール蒸気を添加した窒素雰囲気中で FFO を発現したトライボフィルム<sup>4)</sup>について,  $Ar^+$ スパッタリングによる摩擦面深さ方向の TOF-SIMS 分析を行った. FFO 発現前後の水素や  $^{13}C$  を含む炭素フラグメントの正負イオン分布状態を調べ, トライボフィルムの炭素  $sp^1$  結合状態や FFO 発現過程での摩擦触媒作用を考察した.

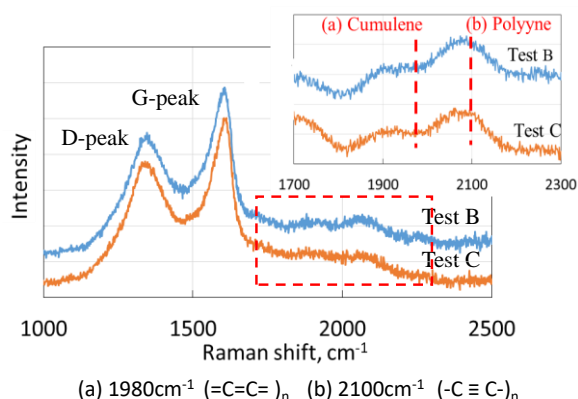


(a) Polyynes (b) Cumulenes

Fig.1 Models of molecular structure of polyynes and cumulenes<sup>6)</sup>.

## 2. 炭素 $sp^1$ 結合のトライボフィルムの膜質

先行研究<sup>2)</sup>での FFO トライボフィルムは  $sp^1$  結合が 76-82at.% と極めて高く,  $sp^1$  結合が FFO 発現のキーと考える.  $sp^1$  結合のトライボフィルムの研究例はなく, 形成過程は不明である. 脱水素化反応は反応性に富む  $sp^1$  構造の allene



(a) 1980cm<sup>-1</sup> (=C=C=)<sub>n</sub> (b) 2100cm<sup>-1</sup> (-C≡C-)<sub>n</sub>

Fig.2 Raman spectra of cumulene and polyynes for FFO tribofilms tested in hydrogen added with ethanol/water vapor.

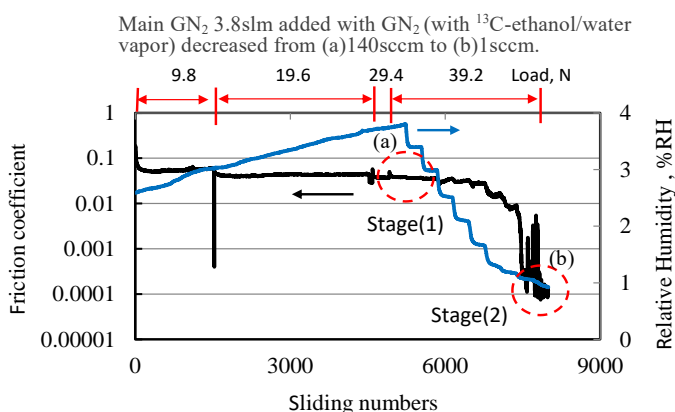


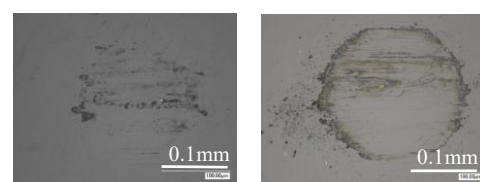
Fig.3 Change of friction coefficient, load, and relative humidity in nitrogen added with  $^{13}C$ -ethanol/water vapor.

$CH_2=C=CH_2$  と水素分子を生成する<sup>5)</sup>. 水素分子は  $ZrO_2$  に解離吸着して活性水素となり, 摩擦界面の  $sp^1$  結合と反応して FFO を発現すると推察した<sup>2)</sup>. 不飽和な直鎖  $sp^1$  結合炭素は化学的に不安定な物質で carbyne と呼ばれ, グラフェンやナノチューブより強い比強度を示すため近年注目されている<sup>6,7)</sup>. Fig.1 に示す  $(-C\equiv C-)_n$  の polyynes 構造と  $(=C=C=)_n$  の cumulenes 構造がある<sup>9)</sup>.  $C_4$  の単位鎖にキックがあり, polyynes 構造が化学的に安定である.

先行研究<sup>8)</sup>での FFO トライボフィルムのラマン分光分析結果を詳細に調べると, Fig.2 のように, 微小であるが 2100cm<sup>-1</sup> 付近に polyynes 鎖のピークを検出できた. エタノールの脱水素化反応で発生した allene が, 水素を介して炭素三重結合を有する安定な異性体の propyne  $CH_3-C\equiv CH$  に転化し<sup>9)</sup>, 活性な  $C_2H$  ラジカルと反応して  $sp^1$  結合の polyynes 鎖を形成した<sup>10)</sup>と推察する.

## 3. 実験方法

雰囲気制御ができるピン・ディスク型摩擦試験機で往復すべり摩擦試験を行った<sup>1)</sup>. ピンは直径 4.76 mm の HIP 処理した  $ZrO_2$ (Y-PSZ)ボールを用いた. 水素添加 DLC 膜はイオン化蒸着法(バイアス電圧-4kV)で Si ウエハー基板上に成膜した(膜厚 2,100nm)<sup>2)</sup>. 摩擦雰囲気への  $^{13}C$  エタノール蒸気の添加は, 50vol.%エタノール水溶液を用いた.  $^{13}C$  エタノールの水素の関与を調べるため, 窒素ガス雰囲気中で摩擦試験した. 荷重は最大 39.2N( $P_{max}=2.2GPa$ )を負荷し, 摩擦速度は 7.2mm/s, 摩擦ストロークは 4.3mm とした<sup>4)</sup>.



(a) Stage (1) before FFO (b) Stage (2) after FFO

Fig.4 Tribofilms tested at stages (1) and (2).

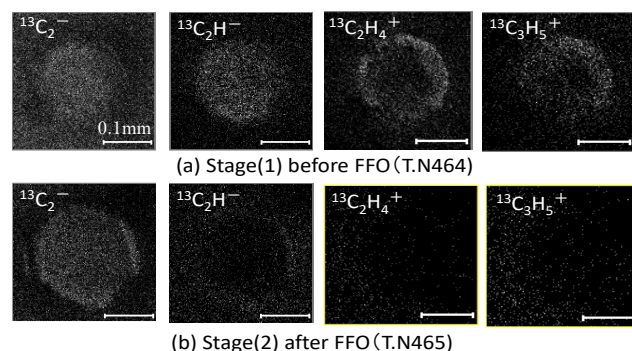


Fig.5 TOF-SIMS images of  $^{13}C$  fragment ions without  $Ar^+$  etching for tribofilms tested at stages (1) and (2).

TOF-SIMS 分析<sup>4)</sup>は、FFO 発現前後のトライボフィルムの酸素や<sup>13</sup>Cを含むイオン分布の変化に注目した。一次イオンとして Ga<sup>+</sup>イオンを使用し、質量分解優先モードで測定した。Ar<sup>+</sup>スパッタリングでエッチングして深さ方向の分析を行った(SiO<sub>2</sub>換算で3-14nm, スパッタ時間は30-140 秒)。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1 FFO 発現前後の摩擦試験

Fig.3 に示すように、主流の窒素ガス 3.8slm にエタノール蒸気・水分を含む窒素ガスを 140sccm 供給した後、荷重 39.2N でエタノール・水分ガスを 10sccm まで絞ると摩擦係数が急激に減少、エタノール・水分ガス 1sccm(相対湿度 1%付近)で安定した FFO が発現した(stage(2))。別途、FFO 発現前のトライボフィルムを得るため、エタノール・水分ガスの供給を絞る前(相対湿度 4.4%)で試験を中止した(stage(1))。FFO 発現前後のトライボフィルムの光学顕微鏡写真を Fig.4 に示す。

##### 4.2 Ar<sup>+</sup>エッチング前の TOF-SIMS 分析

スペクトル分析では、<sup>13</sup>C/<sup>13</sup>CH<sup>+</sup>や <sup>13</sup>C<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>の炭素数が少ない短鎖イオンが強く検出された。<sup>13</sup>C<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオンは polyene 鎖(-C=C-)nの求核的なC=C-モノマー<sup>7)</sup>由来と考える。水素化した <sup>13</sup>CH/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオンは、超潤滑を示した水素プラズマ処理 DLC 膜でも特異に検出された<sup>11)</sup>。特徴的には、FFO 発現前の <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>の顕著なイオン分布が、Fig.5 のように、FFO 発現後に消失した。FFO 発現前の <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>/C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>イオン分布は、3nm のエッチングで消失した。<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンは脱水反応の C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, <sup>13</sup>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>イオンは脱水素化反応の C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> 由来と考える。摩擦界面で polyene 鎖が allene C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> から形成され、積層して sp<sup>1</sup> 結合層を形成したと推察した。

##### 4.3 Ar<sup>+</sup>エッチングによる深さ方向の TOF-SIMS 分析

FFO 発現前の <sup>13</sup>C<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>や H<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>の深さ方向(深さ 3-14 nm)のイオン分布を Fig.6 と Fig.7 に示す。<sup>13</sup>C<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオンは深さ方向に不均一に分布した。3nm エッチングすると、特異な H<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>イオン分布が相反した状態で検出された。濃厚な H<sup>+</sup>イオン分布は C<sup>13</sup> エタノール吸着層、H<sup>+</sup>イオン分布は解離水素由来と考える。深さ方向の H<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>イオン分布は、摩擦面下に多量な活性水素が存在した可能性を示した。

FFO 発現後は、最表面の <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオン分布は消失したが、Fig.8 のように、深さ方向の <sup>13</sup>C<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオン分布は均一な状態を示した。H<sup>+</sup>イオン分布は、Fig.9 のように、濃厚な H<sup>+</sup>イオン分布の吸着層が摩耗して、均一な状態になった。深さ方向の H<sup>+</sup>イオン分布は消失していた。水素過多な吸着層の摩耗は、FFO 発現前の摩擦係数の急激な減少と対応している。DLC 膜の移着トライボフィルムも、Fig.10 のように、<sup>13</sup>C<sub>2</sub>/<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオンが深さ方向に均一に分布していた。

<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオン分布の消失は、エタノール分子の吸着がなくなると水素過多な吸着層が摩耗し、新生面の活性な <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H 基が摩擦面下の活性水素と付加反応して C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 分子になり揮発したためと推察する。このことは、表面発生ガス弾性流体潤滑状態<sup>12)</sup>で FFO が発現した可能性を示唆した。

#### 5. まとめ

<sup>13</sup>C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>イオン分布は、脱水素化反応での allene C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> が炭素 sp<sup>1</sup> 結合を形成した可能性を示した。<sup>13</sup>C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>イオンや H<sup>+</sup>/H<sup>+</sup>イオンの分布状態は、活性な <sup>13</sup>C<sub>2</sub>H 基が活性水素と付加反応して表面発生ガス弾性流体潤滑状態になり、FFO を発現した可能性を示唆した。FFO 技術の実用化が期待される。

文献 1)M.Nosaka, et al.: TROL,12,5(2017)274-280. 2)野坂・他:トライボロジー会議 2020 秋別府 C5. 3)M.Nosaka, et al.: ITC,17aB-03(2017)129-130. 4)徳田・他:トライボロジー会議 2019 春東京 B10. 5)H.E.Morris: Jour. of Chemical Education, 9,10(1932)1730-1743. 6)山田・他:炭素 TANSO, 178(1997)122-127. 7)P.Bitao, et al., Sci.Adv.,1,9(2015)1-10. 8)東海・他:トライボロジー会議 2018 秋伊勢 C21. 9)B.Tobias, et al.: J.Phys.Chem.A,111, 19(2007)3812-3818. 10)F.Goulay, et al.: Phys.Chem.Chem.Phys.,9(2007)4291-4300. 11)O.L.Eryilmaz, et al.,Surf.Coat.Technol.,203(2008)750-755. 12)T.Kato, et al.:Proc. Inst.Mech.Eng.J J.Eng.Tribol., 233,4(2017)532-540.

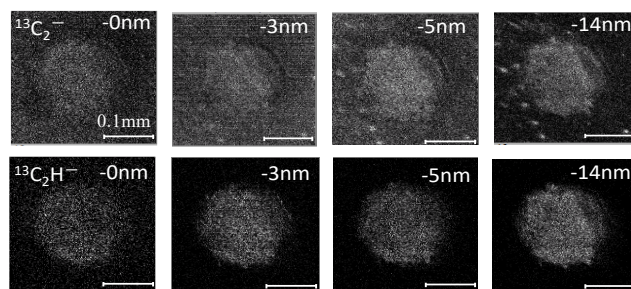


Fig.6 TOF-SIMS images of <sup>13</sup>C fragment ions with Ar<sup>+</sup>etching for tribofilm tested at stage (1) before FFO.

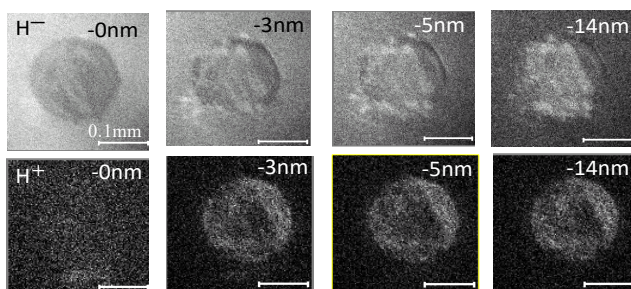


Fig.7 TOF-SIMS images of hydrogen ions with Ar<sup>+</sup>etching for tribofilm tested at stage (1) before FFO.

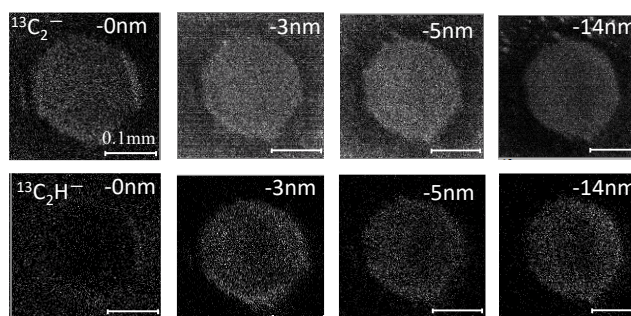


Fig.8 TOF-SIMS images of <sup>13</sup>C fragment ions with Ar<sup>+</sup>etching for tribofilm tested at stage (2) after FFO.

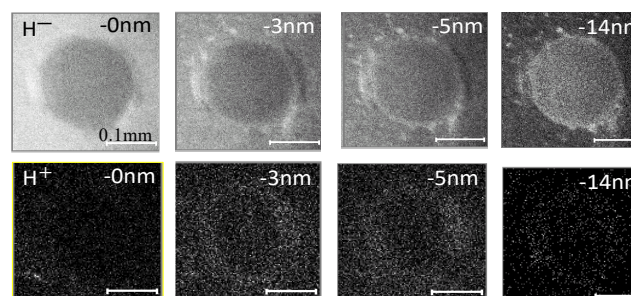


Fig.9 TOF-SIMS images of hydrogen ions with Ar<sup>+</sup>etching for tribofilm tested at stage (2) after FFO.

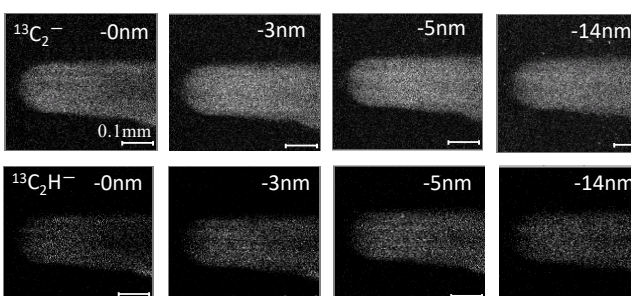


Fig.10 TOF-SIMS images of <sup>13</sup>C fragment ions with Ar<sup>+</sup>etching for DLC film tested at stage (2) after FFO.