

脂肪酸金属石けんの形成条件とナノトライボロジー特性評価

Formation and Nanotribological Characterisation of Fatty Acid Metal Soaps on Copper Surfaces

京大・工（正）*山下 直輝 京大・工（学）江河 日向乃 京大・工（正）平山 朋子

分子研（非） 湊 丈俊

Naoki Yamashita*, Hinano Egawa*, Tomoko Hirayama*, Taketoshi Minato**

*Kyoto University, **Institute for Molecular Science

1. はじめに

昨今の省エネルギー化や環境負荷低減への要求を満たすため、有機系潤滑添加剤の活用が重要視されている。脂肪酸は代表的な有機系添加剤であり、長鎖アルキル基とカルボキシル基で構成される。脂肪酸は、金属表面に厚い「金属石けん膜」を形成することによって、通常の「吸着分子膜」の状態と比較して優れた摩擦低減効果を発揮すると考えられている。したがって、有機系添加剤による省エネルギー化を実現していくために、様々な膜形態をとり低摩擦に貢献する脂肪酸に注目するのは必然といえる。本研究では、原子間力顕微鏡（AFM）を使用して脂肪酸を含む潤滑油中で銅基板表面を観察することにより、金属石けんが形成されやすい条件について調査するとともに、形成された金属石けん膜の摩擦特性について詳細な検証を行った。

2. 潤滑油と試験片

基油にはヘキサデカンを使用した。添加剤として、一般的な脂肪酸であるステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸に加え、分岐構造を持つイソステアリン酸、カルボキシル基がメチル基で終端されたステアリン酸メチルのいずれかをヘキサデカンに 2.5 mM (～0.1wt%) の濃度で添加した。両端にカルボキシル基を持つオクタデカン二酸は常温で溶解しなかったため、濃度は 0.25 mM とした。潤滑油中での表面観察および摩擦観察には銅を成膜した基板を使用した。鏡面研磨されたシリコンウエハに厚さ 50 nm の銅をスパッタ成膜した後、真空デシケータ内で保存し、実験前に 10 mm × 10 mm 程度にカットして使用した。銅基板の表面酸化状態を評価するため、XPS による表面分析を行った結果、一価、二価の酸化銅および水酸化銅で表面が覆われていることがわかった。

3. 実験結果と考察

3.1 AFM による各種脂肪酸使用時の表面観察と摩擦測定

銅基板上に各種潤滑油を滴下して、AFM による表面観察と摩擦測定を行った。実験には直径 8 μm の SiO_2 を接着したコロイドプローブカンチレバーを使用した。2 μm × 2 μm 領域を 128px × 128px、接触面圧 250 MPa で 5Hz の速度で往復スキャンした。2 μm × 2 μm 領域の観察回数を摺動回数としてカウントし、30 回の連続摺動を行った。得られた観察像において、摺動方向が切り替わる端部を除いた部分の摩擦係数を平均した。各潤滑油中での AFM による摩擦試験の結果を Fig. 1 に示す。直鎖の飽和脂肪酸であるパルミチン酸およびステアリン酸を使用したときの摩擦係数は基油であるヘキサデカンを単独使用した場合と比較して低摩擦を示した。一方で、不飽和脂肪酸のオレイン酸やその他の添加剤を使用した場合には明確な摩擦低減効果がみられなかった。

各種潤滑油中における表面観察を行った。先端曲率半径が 150 nm 程度であるシリコン製のラウンドプローブカンチレバーを使用し、できるだけ弱い荷重に設定してコンタクトモードで表面を走査した。その結果、摩擦低減効果の有無に対応して表面状態は 2 通りに分類できることが明らかとなった。それぞれの代表的な観察例を Fig. 2 に示す。明確な摩擦低減効果を示したパルミチン酸とステアリン酸の場合、銅表面に厚い膜が形成されている様子が観察された。これが金属石けん膜であると考えられる。一方で、オレイン酸やその他の添加剤の場合は厚い金属石けん膜の形成は確認できず、基油であるヘキサデカンを単独使用した場合の表面状態と類似していた。

摩擦低減効果を示したステアリン酸が形成する金属石けん膜の構造を把握するために、曲率半径 20 nm のシリコン製ポイントプローブカンチレバーを使用した表面観察を行った。2 μm × 2 μm 領域内で 256 px × 256 px の解像度で連続してフォースカーブ測定を行い、最大押しつけ荷重が 10 nN となるように制御した。観察時に横方向に作用する力は微弱であるため、柔らかい構造物を破壊することなく観察できる。ステアリン酸を含む潤滑油を銅基板に滴下して 1 日後の観察例を Fig. 3 に示す。ステアリン酸は銅表面に化学吸着した後、基板上から銅原子を伴って脱離するが、溶解性が低いために銅表面に堆積する。堆積したステアリン酸銅は、銅表面上において結晶状の構造体を形成しており、これが低摩擦に寄与していることが明らかとなった。

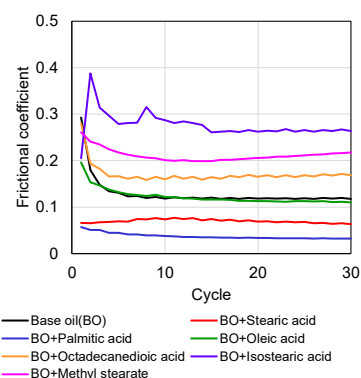


Fig. 1 AFM friction measurements with various fatty acids.

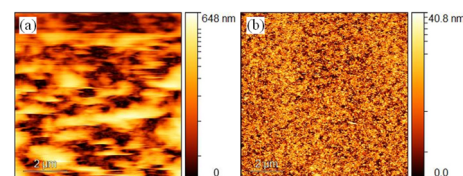


Fig. 2 AFM images observed with (a) stearic acid and (b) oleic acid.

3.2 金属石けんの形成における水分量の影響評価

潤滑油および周辺雰囲気中の水分量の影響を調査するため、通常空気および乾燥空気雰囲気中での AFM による表面観察を行った。乾燥空気中の実験では、潤滑油中に溶存する水分量を減少させて雰囲気中の湿度と状態をそろえることを目的として、潤滑油に 1 L/min で乾燥空気を 1 時間吹き込むバブリング処理を施した。乾燥空気中での観察時および金属石けん膜の形成待機時は、潤滑油周辺の雰囲気を制御するために AFM をチャンバで覆い、チャンバ内に乾燥空気を 2 L/min 導入し続けた。乾燥空気中の場合、湿度は 10% 以下、潤滑油中の水分量は 1 ppm であった。これに対し、通常空気中の場合、湿度は 30-40% であり、潤滑油中の水分量は 18 ppm であった。

ラウンドプローブカンチレバーを使用したコンタクトモードでの観察を行い、得られた画像から金属石けん膜の被覆率を求めた。結果を Fig. 4 に示す。潤滑油中に水分を多く含む通常空気中の方が、金属石けん膜が迅速に形成されており、滴下直後の段階から金属石けん膜の形成が進み、より高荷重の観察でも銅表面から除去されことなく残存していることがわかる。金属石けん膜が成長して厚膜化および大面積化すると、銅表面への吸着力が強くなるとともに、プローブ先端が銅基板表面に到達しにくくなるので、基板表面に残存しやすくなる。乾燥空気中においても金属石けん膜は徐々に成長し、潤滑油滴下 1 日後 (day2) には低荷重条件では基板上に残存するまで成長することがわかった。

3.3 モデル膜との比較による金属石けんの摩擦評価

銅をスパッタ成膜していないシリコンチップ上にステアリン酸の Langmuir-Blodgett (LB) 膜を形成した基板を用意した。また、エタノールにステアリン酸銅の試薬を溶かし、シリコンチップ上に滴下した後にエタノールを揮発させることによって金属石けん膜を堆積した基板も用意した。これらの基板上に基油であるヘキサデカンを滴下し、コロイドプローブカンチレバーを使って接触面圧 170 MPa の条件で 20 回の連続摺動を行った。結果を Fig. 5 に示す。 π -A 曲線より見積もったステアリン酸 LB 膜の膜密度は 5 chains/nm に達し、ヘキサデカン中における銅基板表面と比較して摩擦係数が低下した。また、ステアリン酸銅を堆積させた基板上での摩擦係数は 0.08 程度であり、更に優れた摩擦低減効果を発揮していることがわかる。

通常空気中においてステアリン酸含有油を銅基板に滴下した場合、滴下直後から金属石けん膜が形成され、低い接触面圧条件下では基板上から除去されず、摩擦係数はステアリン酸銅を堆積させた基板と同等の摩擦係数を維持した。摺動初期に摩擦係数の減少挙動がみられるのは、銅基板上に自然形成された金属石けん膜の構造が荷重や摩擦の影響で高密度化や再配列された可能性が考えられる。これに対し、乾燥空気中でステアリン酸含有油を銅基板に滴下した直後の摩擦係数は、基油中で LB 膜を摩擦した場合よりも大きく、基油中で銅を摩擦した場合と同等の大きな値を示した。そのため、乾燥空気中での潤滑油滴下直後 (day1) の段階では金属石けん膜の形成が進行しておらず、単分子膜の形成も不十分である可能性が示された。また、乾燥空気中の 1 日後 (day2) の摩擦係数は、摺動開始時には金属石けん膜が基板上に残存するために低い摩擦係数を示したが、その後金属石けん膜の除去に伴い摩擦係数が上昇し、0.2 程度の値で安定した。2 日後 (day3) には通常空気中と同様に低い摩擦係数を維持するまでに金属石けん膜が成長した。

以上の結果から、銅基板にステアリン酸含有油を滴下して自然形成された金属石けん膜は、ステアリン酸銅を強制的に堆積させた膜に匹敵した摩擦低減効果を持つことがわかった。さらに、金属石けん膜が除去された場合、その領域には LB 膜ほどの高密度なステアリン酸単分子膜は形成されていない可能性が高く、優れた摩擦低減効果を得にくい状態であることが示された。

4. 結論

有機系の潤滑添加剤の代表である脂肪酸に注目し、脂肪酸を含む潤滑油中で銅基板表面を AFM を用いて観察した結果、湿度を低下させない通常空気中において直鎖の飽和脂肪酸は厚い金属石けん膜を形成しやすいことがわかった。また、油中で形成されたステアリン酸金属石けんは優れた摩擦低減効果を示し、広範囲に形成された後には、摩擦時に基板表面から除去されにくく低摩擦効果を維持できることがわかった。

謝辞

本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ事業」(課題番号 JPMXP1223MS0010) の支援を受け自然科学研究機構分子科学研究所で実施され、上田正氏 (分子研) の協力によって進められた。

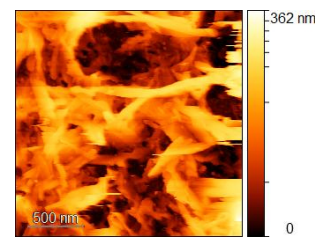


Fig. 3 Clear AFM image of metal soap of stearic acid.

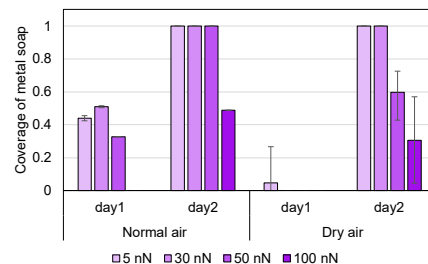


Fig. 4 Metal soap coverages in normal and dry atmospheric gas (error bars indicate max and min value).

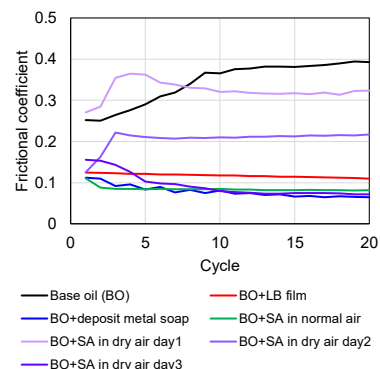


Fig. 5 Friction measurement using colloidal probe AFM.