

ポリピロール粒子を分散させたイオン液体のトライボロジー評価

Tribological Properties of Ionic Liquid with Dispersed Polypyrrole Particles

大同大・工（院）*市原 慶梧 大同大・工（非）岡 混大 大同大・工（正）榎谷 啓

大同大・工（正）宮本 潤示 東大生研（正）岡部 貴雄

Kego Ichihara*, Kodai Oka*, Kei Somaya*, Junji Miyamoto*, Takao Okabe**

*Daido University, **The University of Tokyo

1. 緒言

近年、高真空環境下における潤滑剤としてイオン液体（ILs）が注目を集めている。ILsはアニオンとカチオンから構成され、室温で液体となる塩であることから常温溶融塩とも呼ばれる。ILsは難揮発性、高い熱安定性、高イオン伝導性といった特徴を有しているだけでなく、優れたトライボロジー特性を示すものも多い。そのため、近年では半導体製造装置用軸受の潤滑流体としての応用を検討されている¹⁻³⁾。従来の製造装置のウェハ搬送装置軸受には非接触である空気軸受や磁気軸受が使用されているが、これらは大型・高価であるといった問題がある。これらに比べ、ILsを用いた液体潤滑軸受は必要な補機が少なく小型化・低コスト化が可能である。さらに従来の非接触軸受ではウェハはアースと電気的に絶縁しており、露光やプラズマ照射とともにウェハが帶電することで加工エラーを起こす恐れがあるが、ILsは導電性を有するために加工エラーを起こす心配がない。しかしILsの導電性は金属などと比較して低く、現在よりも高出力なビームを用いてウェハに加工すると露光エラーが発生する恐れがある。そこで著者らは、導電性高分子のひとつである polypyrrole (PPy) を ILs に分散させ、導電性を向上させることを提案し、導電性を大きく向上させることに成功した。しかし、ILsに分散させた PPy 粒子により ILs のトライボロジー特性が変化し、潤滑性を損なうことが考えられる。ここでは実際に製作した PPy 分散 ILs を用い、摩擦試験を行うことで PPy 粒子が ILs に与えるトライボロジー特性への影響を評価した。

2. 取り扱うイオン液体

一般的に流体潤滑軸受には比較的低粘度の潤滑剤が用いられる。そこで本研究では、低粘度であり真空対応流体潤滑軸受用潤滑剤として実績のある^{4,5)}アンモニウム系 IL, N,N-Diethyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ([DEME][TFSI]：関東化学製)、を分散媒として選定した。Table 1にILsの構造と主要物性を示す。

3. 粒子重合方法

粒子重合にあたっては、界面活性剤を用いることなく分散媒液体内に PPy 粒子を直接合成・分散することができる手法を採用した⁶⁾。本実験では pyrrole (富士フィルム和光純薬製) 1.0 g を少量投入した 140 mL の反応瓶内に別々に分散媒である[DEME][TFSI] 4 mL、酸化剤である硝酸鉄 (III) 九水和物 (富士フィルム和光純薬製) 0.24 g を入れた 2 本のチューブを入れて密封し、60°Cの恒温槽内に 24 時間静置した (Fig. 1)。Figure 2 に重合開始前と 24 時間後の反応瓶の様子を示す。図を見ると、試験後は反応瓶内部が黒い膜で覆われていることが観察でき、反応瓶内で PPy が合成されていることがわかる。Figure 3 に反応瓶から取り出した[DEME][TFSI]のチューブを示す。重合直後は液面に近い上部のみ PPy 粒子が見られるが、24 時間後には全体が黒色となり全体に粒子が分散している様子が確認できた。50 日後の様子を確認してもほぼ分離が見られず、安定分散していることが伺える。

4. 摩擦試験結果

摩擦試験には往復動摩擦試験機（新東科学製、トライボギア TYPE:40）を用い、ボールオンディスクの形態で試験を行った。試験条件を Table 2 に示す。ボール、ディスクとともに材質は SUJ2 とし、ボールは S ϕ 10mm、ディスクは ϕ 24mm \times t 7.8mm の試験片を用いた。試験表面はアルミナを用いてバフ研磨を施し、鏡面状態に仕上げた。試験前後にはアセトンを用いて試験片の洗浄を行った。試験後に走査電子顕微鏡（日本電子製、JSM-7800F）を用いてディスクの摩耗痕を観察した。

Figure 4 に[DEME][TFSI]単体および[DEME][TFSI]+PPy の摩擦係数の時間推移を示す。[DEME][TFSI]単体では摩擦係数 0.06 程度で安定しているのに対して、PPy を分散させた場合には試験開始直後から 0.07~0.08 と高く徐々に上昇していることがわかる。そして 1000 s を過ぎたところで摩擦係数が 0.1 前後まで急激に増加し、数値がばらつくようになつた。試験後における試験片摺動部の SEM 観察画像を Figure 5 に示す。[DEME][TFSI]単体と比較して PPy を分散させた場合は表面が大きく摩耗していることが分かる。これは PPy の重合の際にアニオンがドーパントとして物理的にトラップされることに起因すると考える。F を有する ILs を用いた場合、摺動面のトライボケミカル反応により生成されたフッ化物が摩擦・摩耗低減に寄与⁷⁾することが知られているが、PPy は重合の際に TFSI アニオンをトラップして導電性高分子の一部として構成されるためにトライボケミカル反応が抑制されていると推察する。

5. 結言

本研究では、実際に製作した PPy 分散 ILs を用い、摩擦試験を行うことで PPy 粒子が ILs に与えるトライボロジー特性への影響を評価した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) [DEME][TFSI]に分散させた PPy 粒子は 50 日後も安定して分散していることを確認した。
- (2) PPy 粒子を分散させることで [DEME][TFSI] の摩擦係数は大きくなる。
- (3) PPy 粒子を分散させることで SUJ2 の摩耗がより進行する。これは PPy 重合時のアニオントラップが原因と推察する。

参考文献

- 1) T. Okabe et al.: Development of ionic liquid circulation system in high-vacuum chamber for semiconductor device fabrication, 207 (2023) 111562.
- 2) T. Okabe et al.: Development of a Hydrostatic Bearing in High Vacuum Using an Ionic Liquid for a Semiconductor Fabrication Device, Advances in Science and Technology, 139 (2024) 33.
- 3) T. Okabe et al.: Development of wafer cooling system using ionic liquid under high vacuum condition for semiconductor fabrication device, Vacuum, 229 (2024) 113570.
- 4) T. Okabe et al.: Development of a vacuum-compatible hydrodynamic spindle using an ionic liquid as a lubricant, Precision Engineering, 40 (2015) 124.
- 5) T. Okabe et al.: Hydrostatic ionic liquid-lubricated fluid film bearing for a rotational electron-beam lithography system, Precision Engineering, 61 (2020) 194.
- 6) Y. Atsuta et al.: Colloidally Stable Polypyrrole Nanoparticles Synthesized by Surfactant-Free Coupling Polymerization, Langmuir, 39, 42 (2023) 14984.
- 7) A. Suzuki et al.: Tribological characteristics of imidazolium-based room temperature ionic liquids under high vacuum, Tribology Letters, 27 (2007) 307.

Table.1 Treated ILs as dispersion medium

Ionic liquid	Structural formula	Viscosity	Density
N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) Ammonium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide [DEME][TFSI]		120.0 mPa (at 20°C)	1.42 g/mL (at 20°C)

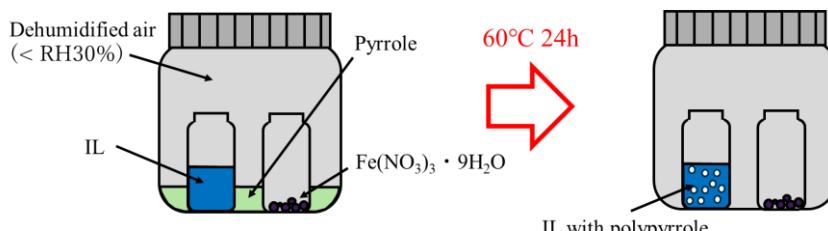
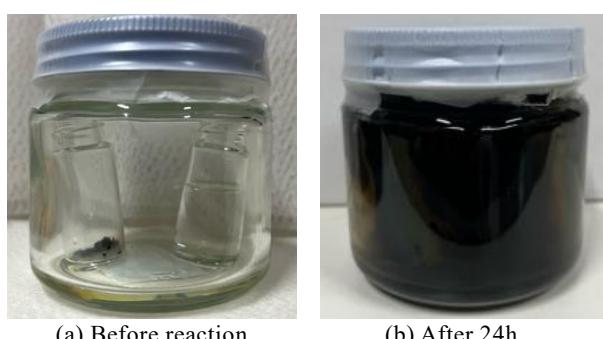
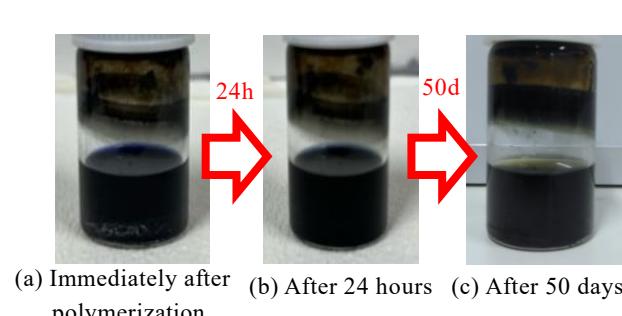


Fig.1 Schematic diagram of polymerization process



(a) Before reaction

(b) After 24h



(a) Immediately after polymerization
(b) After 24 hours
(c) After 50 days

Fig.2 Reaction bottle of [DEME][TFSI]

Fig.3 [DEME][TFSI] after polymerization

Table.2 Experimental condition

Normal load	4.5 N
Stroke	10 mm
Sliding speed	3140 mm/min
Test time	30 minutes
Temperature	25°C (Room temperature)
Lubricant	30 μ l
Ball material	SUJ2
Specimen material	SUJ2

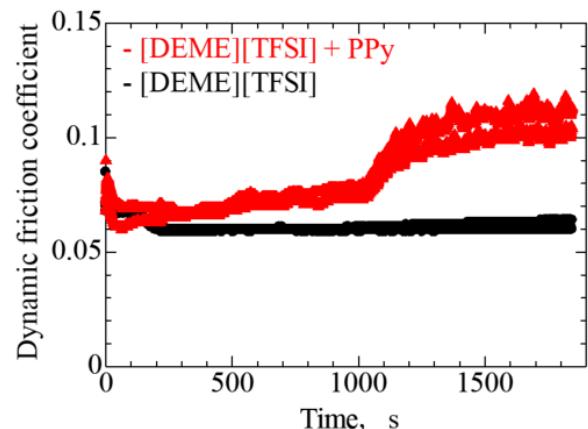
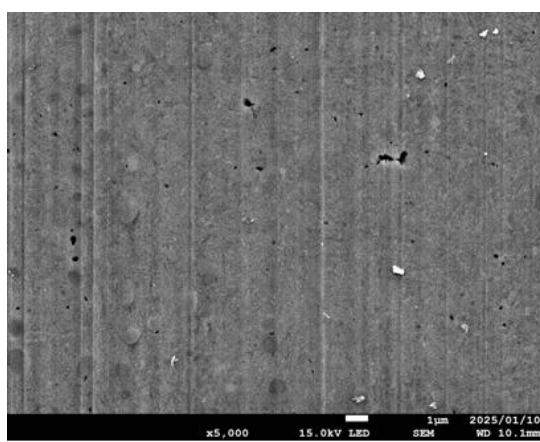
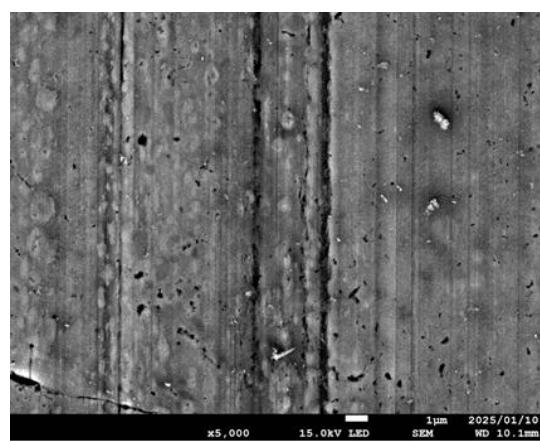


Fig.4 Friction behavior of [DEME][TFSI] with and without PPy



(a) [DEME][TFSI] only



(b) [DEME][TFSI] with PPy

Fig.5 SEM images of specimen surfaces