

DLC 膜表面上の PFPE 化学吸着に及ぼす加熱処理の影響

川口 雅弘* 青木 才子* 三尾 淳*

Effect of heat treatment on chemisorption behavior of PFPE on DLC film surface

Masahiro Kawaguchi* Saiko Aoki* Atsushi Mitsuo*

Diamond-Like Carbon (DLC) film, which is a new coating technique, has been applied to various material surfaces such as metals, plastics, glasses and rubbers. For example in industries, scrubbed parts surface of automobiles, cutting tools, disk surface of hard disk drives and so on are coated with DLC film. DLC film has been extensively investigated by both experimental and theoretical methods in order to clarify its friction and wear properties. In sliding tests under lubricated conditions, chemisorptions of lubricant molecules on DLC surface are very important because chemisorptions are one of the factors which dominate the tribological behaviors at a sliding interface. However, chemisorptions of lubricant molecules on DLC surface are not well known because the reaction mechanism is dependent on many factors such as procedure of DLC deposition, kinds of lubricant and test conditions. On the other hand, it is reported that the amount of chemisorptions of perfluoropolyether (PFPE) lubricated on DLC surface increases with the increase in the heat treatment time. This experimental result is very interesting, however, the details of this reaction are not well known. In this study, we focus on the reaction mechanism between PFPE molecules and DLC surface. PFPE molecules are applied to DLC surface by dip-coating method and vacuum vapor deposition method. The amount of PFPE chemisorptions is evaluated by XPS measurements. In addition, a simple reaction model based on the chemical kinetics is developed and the expression is derived. The experimental and calculated results are compared with each other. As a result, we conclude firstly that the reaction will be roughly dominated by the formation of covalent bonds and hydrogen bonding between DLC surface and PFPE molecules. Secondary the incorporation of nitrogen atoms into DLC film is effective for the increase in the amount of PFPE chemisorptions due to the hydrogen bonding between the end group of PFPE and the amine on DLC surface. Finally the reaction model we have proposed can express the experimental results well.

キーワード：DLC 膜，PFPE，化学吸着，アレニウスの式

Keywords：Diamond-Like Carbon (DLC) film, Perfluoropolyether (PFPE), Chemisorptions, Arrhenius equation

1. はじめに

これまで、基材表面に種々の機能を付与することを目的として、めっき技術や蒸着法、溶射、イオン注入などの様々な表面改質技術に基づいた金属膜、セラミック膜などが用いられてきている。その中でも、非晶質ダイヤモンド膜 (Diamond-Like Carbon; DLC) は、低摩擦、高ヤング率、成膜の簡便性などの観点から、切削工具やハードディスク、ペットボトルの内壁など、様々な基材表面に形成されている。最近では自動車部品などにも実装されているが、DLC 膜を油中にて摺動する場合、摺動界面における DLC 表面と潤滑油との相互作用が重要となってくる^{(1)~(2)}。特に DLC 表面上に形成する潤滑油の化学吸着層は、その吸着量が多いほど (理論的に最大吸着膜は単分子層)、指数関数的に摩擦特性が向上することが報告されていることから⁽³⁾、いかにして表面に化学吸着層を多く被覆するかが重要となる。しかしなが

ら化学吸着層は、DLC 膜および潤滑油の構造や結合種、膜厚、温湿度、摺動環境など、多くの因子によって支配されるため、実験的アプローチに基づいた試行錯誤をせざるを得ないのが現状である。ゆえに、求める系や環境を構築するまでに、多くの時間や労力を費やす必要があることが、大きな問題点のひとつとして挙げられる。

一方、ハードディスクの DLC 表面に塗布されるフッ素系潤滑油のパーフロロポリエーテル (Perfluoropolyether; PFPE) は、浸漬法を用いて塗布した後、加熱処理を施すことで化学吸着層の被覆性が向上することがわかっている⁽⁴⁾。しかし、浸漬法の場合、成膜した DLC 膜を一度大気中に暴露する必要があるため、大気中の水分子などが DLC 膜表面に付着し、化学吸着層の形成に影響を与えるという問題がある。

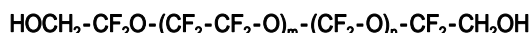
このような背景のもと、本研究では DLC 膜表面上の化学吸着層に焦点を絞って、従来の塗布法である浸漬法 (Dip-coating method) と、DLC / PFPE の連続形成による真空蒸着法 (Vacuum vapor deposition method) との比較を行った。真空蒸着法の場合、DLC 膜を大気に暴露することなく PFPE

* 先端加工グループ

を塗布できるため, 大気中の不純物の影響を受けないことが最大の利点である。また, DLC 表面上の PFPE 化学吸着に及ぼす試料の加熱時間の影響を定量化した。さらに, 反応速度論(アレニウスの式)に基づいた PFPE 化学吸着モデルを導出し, 実験結果と比較・検討した。

2. 実験概要

試料基板は 1cm 四方にカットした Si ウェハを使用した。本研究で用いたプラズマ化学蒸着(PCVD)装置の概略を図1に示す。はじめに基板を前室(図1左)に設置し, それから成膜室(図1中央)にて基板の上に DLC 膜を成膜した。この際, CH₄とN₂を4:1の割合で混合したガスを原料とした。DLC を成膜後, 必要に応じて真空蒸着法により PFPE を塗布した(図1右)⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。真空蒸着のタイムチャートを図2に示す。真空中に引いたチャンパー内(~10⁻⁴ Pa)に設置された PFPE を, はじめに 30 分かけて 150 まで加熱する。それから 150 を 60 分間保持し, 最後に 30 分かけて常温まで冷却する。一方, DLC を成膜後, 必要に応じて浸漬法により PFPE を塗布し, さらに 150 の炉の中で任意時間加熱した。本研究で用いた PFPE の化学式は以下の通りである。



主鎖はテフロン構造であり, 両末端に官能基として水酸基が存在する。平均分子量は 4000 である。

化学吸着層を正確に定量化するために, PFPE 塗布後, 物理吸着層は溶剤(ハイドロフルオロエーテル)により洗い流した。作成した試料の XPS 測定を行い, 化学吸着層の定量化を行った。

3. 実験と解析

3.1 実験結果 PFPE を塗布した試料の典型的な XPS 測定結果を図3に示す。図より, 285eV 近傍に現れるピークは DLC, 294eV 近傍に現れるピークは PFPE に由来するピークである。PFPE 塗布前後で PFPE 由来のピークが明らかに異なることから, 真空蒸着法, 浸漬法により PFPE の化学吸着層が形成できていることがわかる。化学吸着層の平均膜厚 h は DLC, PFPE それぞれのピークの面積強度比 $I_{\text{PFPE}}/I_{\text{DLC}}$ を用いて計算することができる⁽⁸⁾。

$$h = h_{\text{mf}} \times \ln \left(C_M \times \frac{I_{\text{PFPE}}}{I_{\text{DLC}}} + 1 \right) \dots\dots\dots(1)$$

ここで, h_{mf} は炭素原子の平均自由行程(=25 Å), C_M は機械定数(=1.7)である。(1)を用いて算出した平均膜厚 h と加熱温度との関係を図4に示す。図中, 白抜きで示したものは真空蒸着法により形成した化学吸着層を意味する。加熱処理を施すことで, 浸漬法で塗布した PFPE 化学吸着層は厚くなることわかる。一方, 真空蒸着法により最も厚い化学吸着層が達成できることから, 化学吸着層を厚くするためには真空蒸着法は効果的であることがわかる。

3.2 反応速度論に基づく化学吸着の解析 DLC 表面上に PFPE 分子が化学吸着するメカニズムは化学結合反応で

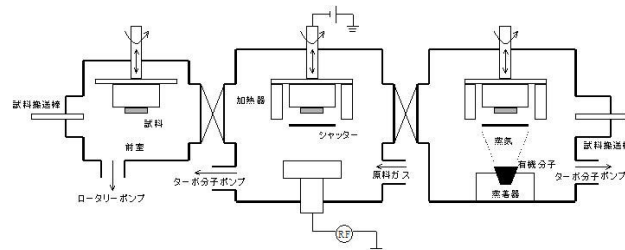


図1 PCVD装置の概略

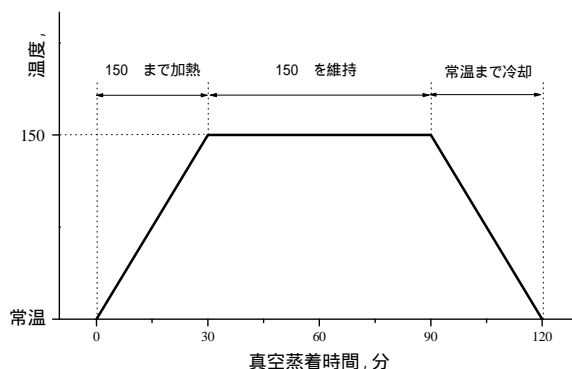


図2 真空蒸着のタイムチャート

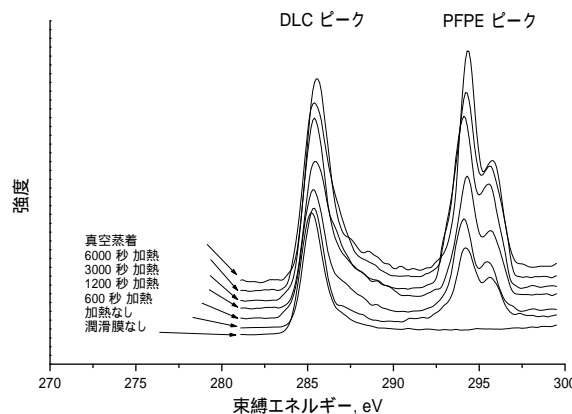


図3 DLC / PFPE 試料の典型的な XPS 測定結果

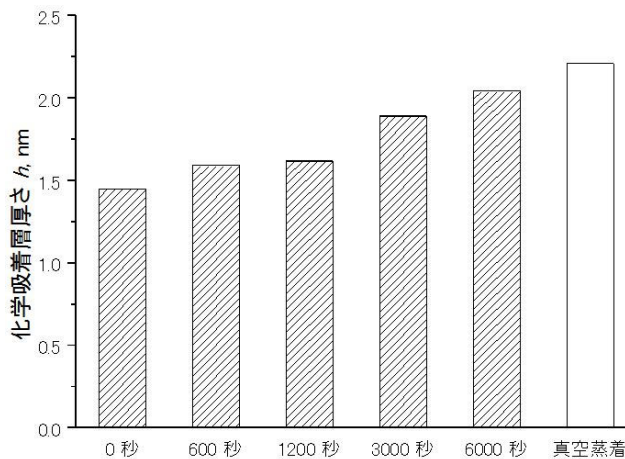


図4 PFPE 化学吸着層に及ぼす加熱処理の影響

あると予測されることから、反応速度論に基づいた数式で表すことができると考えられる。そこで本報では、以下の仮定に基づいて加熱時間 t と化学吸着量 h との関係について検討した。

仮定 1：DLC 表面上には十分な結合サイトが存在する。

仮定 2：DLC 表面上に結合した PFPE 分子は分解しない。

上記仮定より、PFPE の化学吸着層の被覆速度はアレニウスの反応速度論を用いて以下のように表すことができる。

$$\frac{dh}{dt} = \left(1 - \frac{h}{h_{\max}}\right) A e^{-(E_a/RT)} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここで、 h_{\max} は単分子膜厚、 E_a は DLC と PFPE の結合エネルギー、 R は気体定数 ($= 8.314[\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$)、 T は温度[K]、 A は定数である。温度に時間依存性がないと仮定すると、(2) 式は容易に解くことができる。

$$h_{\max} - h = e^{-(A't+C)} \quad \dots\dots\dots(3)$$

ここで、 C は積分定数、 A' は

$$A' = \frac{A}{h_{\max}} e^{-(E_a/RT)} \quad \dots\dots\dots(3)'$$

である。初期条件として、 $t=0$ の時に $h = h_{t=0}$ を(3)式に代入すると、

$$h = h_{\max} (1 - e^{-A't}) + h_{t=0} e^{-A't} \quad \dots\dots\dots(4)$$

(4)式は加熱時間と PFPE 化学吸着量との関係を表す。

化学結合時の一般的な結合エネルギー $E_a = 10[\text{kJ/mol}]$ 、加熱温度 $T = 423[\text{K}]$ 、加熱処理無し時の化学吸着量 $h_{t=0} = 1.45[\text{nm}]$ 、真空蒸着時の化学吸着量 $h_{\max} = 2.21[\text{nm}]$ を(4)式に代入し、実験結果に最小二乗法で外挿した結果を図 5 に示す。図 5 より、(4)式の曲線は最小値($h_{t=0}$)および最大値(h_{\max})に漸近することがわかる。理論曲線は実験結果の傾向をよく表していることから、化学吸着層の被覆に及ぼす加熱処理時間の影響はアレニウスの反応速度論が適用できると考えられる。

4. 考察

4.1 PFPE の化学吸着 本研究では、DLC 膜表面に PFPE 膜を塗布した後、その物理吸着層を洗い流していることから、ファンデルワールス結合に起因する PFPE 分子の吸着は生じていない。一方、DLC 膜の表面には不対電子(dangling bond)が存在することから、DLC 膜表面上の不対電子と PFPE 分子末端の水酸基が図 6(a)のような共有結合を結ぶことが報告されている⁽⁹⁾。浸漬法、真空蒸着法共に DLC 表面と PFPE 分子末端はある程度共有結合していると考えられる。

一方、水酸基は水素原子を有する結合種であるため、極性相互作用(polar interaction)による水素結合を結び得る⁽¹⁾⁻⁽²⁾。また、溶剤による PFPE 分子の分散エネルギーよりも水素結合エネルギーのほうが高い⁽¹⁰⁾。そのため DLC 膜表面上に酸素や水酸基が存在するとき、図 6(b)のように PFPE 分子末端は DLC 表面上で OH-OH 水素結合を結ぶと考えられる。

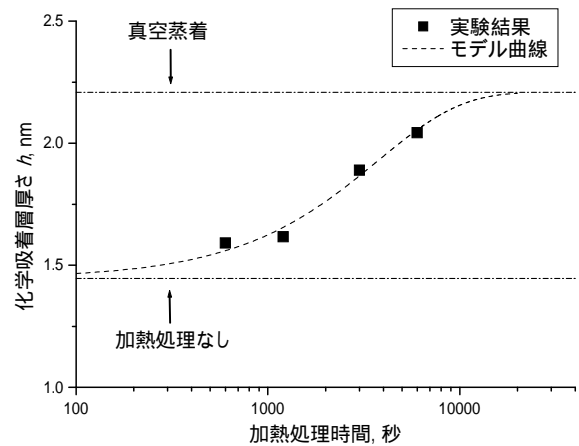


図 5 実験結果と理論曲線の比較

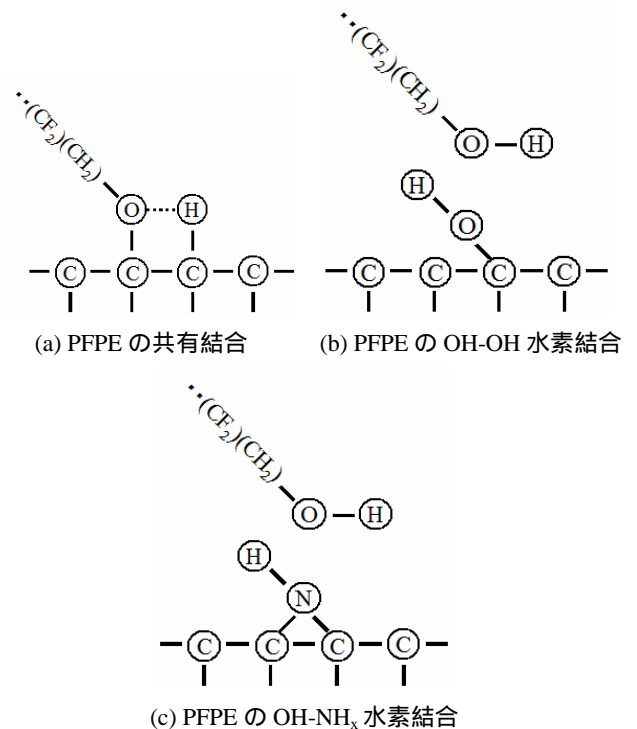


図 6 想定される結合状態の模式図

浸漬法による塗布の場合、DLC 膜を一度大気中に暴露するため、大気中の酸素や水が膜表面に吸着し、水酸基などを形成することから、図 6(b)のような水素結合が起きていると考えられる。一方、真空蒸着法による塗布の場合、DLC 膜を大気中に暴露することなく PFPE を塗布することから、大気に起因する水酸基や酸素が DLC 膜表面に吸着することはない。また、真空蒸着時の加熱温度 150 に対して、PFPE 分子の分解温度が約 250 であるため、PFPE 分子の分解に起因する水酸基および酸素が DLC 膜表面に吸着することは考えにくい。従って、真空蒸着法では図 6(b)のような OH-OH 水素結合は起こらないと考えられる。

本研究では DLC 膜に窒素添加を行っており、膜表面にア

ミン基(NH_x)が存在することを FT-IR 測定により確認済みである。アミン基と水酸基は水素結合を結ぶことから⁽¹¹⁾, PFPE 分子は図 6(c)のように OH-NH_x 水素結合が起こっていると考えられる。浸漬法による塗布の場合, 塗布する前に DLC 膜表面のアミン基に大気中の水分子や不純物が吸着するため, PFPE 分子は OH-NH_x 水素結合しにくい。一方, 真空蒸着法による塗布の場合, 大気中の水分子や不純物の影響はないため, DLC 膜表面上のアミン基と PFPE 分子が積極的に OH-NH_x 水素結合を結ぶと考えられる。そのため, 被覆率の高い PFPE 化学吸着層を達成できる。

4.2 PFPE の化学吸着に及ぼす加熱処理の影響 浸漬法による塗布の場合, 加熱処理を行うことで化学吸着層が厚くなる(図 4, 図 5 参照)。これは, 水分子を中心とした DLC 表面上に吸着した分子が加熱処理により PFPE 分子と置換するためだと考えられる。DLC 表面上に吸着した分子の水素結合エネルギーよりも, PFPE 分子の OH-NH_x 水素結合エネルギーの方が高い場合, 加熱処理を施すことで分子の置換が起こりやすい。水分子の OH-NH_x 水素結合エネルギーよりも PFPE 分子の結合エネルギーの方が高いため⁽¹²⁾, 加熱処理により水分子と PFPE 分子は容易に置換すると考えられる。PFPE 分子よりも結合エネルギーの低い不純物も同様に, 容易に置換すると考えられる。一方, PFPE 分子よりも結合エネルギーの高い不純物は置換しにくいいため, 加熱処理による効果は期待できない。そのため浸漬法では, 大気暴露による不純物の影響を受けるものと考えられる。

一方, DLC 膜が構造変化に至る温度が 400 以上であること, および共有結合エネルギーが水素結合エネルギーの約 10 倍であることから, 本研究の加熱処理温度(150)では, DLC 膜表面の対電子の新生成から PFPE 分子の共有結合までの一連の反応が起こる可能性が低いと予測できる。ゆえに, PFPE 分子の共有結合に及ぼす加熱処理の影響は, 水素結合と比較して非常に小さいと考えられる。

4.3 反応速度論の解釈 浸漬法において, 加熱処理時間に伴う化学吸着層の被覆率上昇は, PFPE 分子の置換による水素結合反応が支配的であると仮定すると, PFPE 分子の置換は水素結合の反応確率に依存するため, 試料の加熱時間および温度がパラメータとなると考えられる。ゆえに, 化学吸着層の厚化に及ぼす加熱処理時間の影響はアレニウスの反応速度論により表すことができ, 図 5 の結果は容易に解釈できる。PFPE 分子の共有結合に関しても同様の解釈が適用できるが, 加熱処理温度の観点から, その被覆率上昇効果は小さいと考えられる。

浸漬法による塗布は水素結合が支配的であると考えられるが, 真空蒸着法による塗布は現状, 共有結合, 水素結合のどちらが支配的であるかは言及できない。化学吸着層の表面性状は共有結合, 水素結合の割合により変化することから, 各成分を定量化することは大変重要であり, 本研究における今後の課題である。一方, 浸漬法による塗布の場合, 真空蒸着法と同程度の被覆率を達成するためには多くの加熱時間を必要とする。よって真空蒸着法による塗布は,

より単分子層に近い化学吸着層を形成するための簡便かつ有効な手法であるといえる。

5. まとめ

本研究では, 浸漬法および真空蒸着法を用いて, DLC 膜表面上に PFPE 分子を塗布し, その化学吸着層を形成した。また, 化学吸着層の膜厚を XPS により定量化した。さらにアレニウスの反応速度論に基づく化学吸着モデル式を構築し, 実験結果と比較した。結論は以下の通りである。

- (1) 真空蒸着法は厚い PFPE 化学吸着膜を達成する。
- (2) 浸漬法では加熱処理により PFPE 化学吸着膜厚が増加する。これは, DLC 膜表面上の水分子などと PFPE 分子が置換し, 化学吸着層の被覆率が向上するためだと考えられる。
- (3) 反応速度論に基づく化学吸着モデル式は, 実験結果の傾向をよく表す。ゆえに, 熱処理による PFPE 分子の膜厚増大の変化は, 化学反応速度論の理論によって説明できると考えられる。

(平成 19 年 06 月 29 日受付, 平成 19 年 08 月 14 日再受付)

文 献

- (1) 森広行・高橋直子・太刀川英男・大森俊英:「無添加鉱油における DLC-Si 膜の摩擦特性」, トライボロジー会議 2005 秋予稿集, 493 (2005)
- (2) 奥田紗知子・佐川琢円・久保朋生・七尾英孝・南一郎・森誠之:「摩擦調整剤と DLC コーティングの組み合わせによる低摩擦化とその機構 第 2 報 DLC 表面に対する摩擦調整剤の吸着と反応」, トライボロジー会議 2006 春予稿集, 201 (2006)
- (3) T. Kato, M. Kawaguchi, M. M. Sajjad and J. Choi "Friction and Durability Characteristics of Ultrathin Perfluoropolyether Lubricant Film Composed of Bonded and Mobile Molecular Layers on Diamond-Like Carbon Surfaces", *Wear*, 257, 909 (2004)
- (4) M. Kawaguchi, J. Choi, K. Tanaka and T. Kato "Friction of PFPE Lubricant Film with Bonded and Mobile Layers", *J. J. Tribology*, 48, 2, 2003
- (5) M. Kawaguchi, J. Choi and T. Kato "Vapor Deposition of Perfluoropolyether Lubricant on Fluorinated Diamondlike Carbon Surface", *J. Appl. Phys.*, 99, 08N108 (2006)
- (6) M. Kawaguchi, J. Choi, T. Kato "Vacuum Vapor Deposition of PFPE Molecules on CH_xN_y and CH_xF_y Amorphous Carbon Surfaces", *Microsystems Technology*, in press
- (7) 川口雅弘・崔俊豪・加藤孝久・三尾淳:「水酸基の吸着に及ぼす DLC 添加元素の影響」, トライボロジー会議 2007 春予稿集, 157 (2007)
- (8) M. F. Toney, C. M. Mate, K. A. Leach, D. Pocker "Thickness Measurements of Thin Perfluoropolyether Polymer Films on Silicon Amorphous-Hydrogenated with X-Ray Reflectivity, ESCA and Optical Ellipsometry", *J. Co. Int. Sci.*, 225, 219 (2000)
- (9) P. H. Kasai "Carbon Overcoat: Structure and Bonding of Z-Dol", *Tribology Letters*, 13, 3, 155 (2002)
- (10) R. Z. Lei and A. J. Gellman "Humidity Effects on PFPE Lubricant Bonding to a-CH_x Overcoats", *Langmuir*, 16, 6628 (2000)
- (11) for example, B. Luisi, M. Orozco, J. Sponer, F. J. Luque and Z. Shakked "On the Potential Role of the Amine Nitrogen Atom as a Hydrogen Bond Acceptor in Macromolecules", *J. Molecular Biology*, 279, 5, 1123 (1998)
- (12) K. Paserba, N. Shukla, A. J. Gellman, J. Gui and B. Marchon "Bonding of Ether and Alcohols to a-CN_x Film", *Langmuir*, 15, 1709 (1999)