

# シリコン直接結合イオン液体薄膜のナノトライボロジー

## Tribological properties of the molecular thin film on silicon composed of ionic liquid moieties

京都大学 大学院工学研究科材料工学専攻 助教 宇都宮 徹

Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Toru Utsunomiya

### 要旨

固体表面に化学結合を用いて固定したイオン液体 (ionic liquid) は潤滑膜としてトライボロジー分野への応用が期待されている。本研究ではイオン液体構成部位を、自己集積化単分子膜 (self-assembled monolayer: SAM) 作製技術を活用することで水素終端化シリコン表面に固定化することを試みた。具体的には、塩素末端を持つ SAM を形成した後に、塩素末端をイオン液体のカチオンとして用いられている imidazole に置換した。試料表面の分析から本手法による imidazole 部位の固定化が示唆された。さらに走査プローブ顕微鏡を用いて、分子膜を除去した酸化シリコンの領域とイオン液体構成部位 (imidazole) で被覆された領域の摩擦特性を計測した結果、後者の領域で摩擦力が減少していることが示唆された。シリコン表面の潤滑特性向上に向けた新たな表面処理技術としての発展が期待される。

### 1. はじめに

シリコンを用いたマイクロマシンデバイスは MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) と呼ばれ、センサや光通信、微小流体技術、メカトロニクス、医療機器や発電装置など様々な応用が関心を集めている[1]。MEMS は小さい機器であるため比表面積が大きく、接着力が強い。そのため、摩擦によって接触界面が傷つきやすく、MEMS の効率や信頼性向上が課題となっている。MEMS の潤滑膜開発は接触界面の摩擦抑制による性能や寿命の改善に向けて重要である。

イオン液体 (ionic liquid) は室温熔融塩 (room temperature molten salt) と呼ばれ、カチオンとアニ

オンのみからなる室温で液体状態の塩の総称である。一般的にイオン液体は難燃性や難揮発性、高い熱的安定性、広い電位窓、高イオン伝導性など有機溶媒や水溶液にはない優れた特性を持つ。イオン液体のこれらの特性は潤滑膜として必要な特徴を満たしているため、イオン液体薄膜が潤滑膜として注目を集めている[2]。しかし、イオン液体を潤滑膜として利用する際、イオン液体と濡れ性の良い基板の報告が少ない。物理吸着させて作製したイオン液体薄膜は磨耗によってはがれやすく潤滑膜としての寿命と強度が保てないという問題がある。現状では有機分子の自己集積化単分子膜 (Self-assembled monolayer: SAM) が下地基板との接着性、濡れ性、摩擦を減ら

すという報告があり、MEMS への活用が検討されている[3]。物理吸着ではなく化学結合によって材料表面にイオン液体分子を固定化できれば、イオン液体の優れた潤滑特性を損なうことなく、境界潤滑膜の耐久性向上が期待できる。

本研究では Figure 1 に示した手順によってイオン液体構成部位として知られている imidazole を含んだ分子膜を作製することを目的とする。まず、シリコンに塩素末端を持つ分子の SAM を作製した。その後、SAM 試料を imidazole 含有溶液に入れ、塩素と imidazole による求核置換反応を生じさせた。この手順により、イオン液体構成部位である imidazole をシリコン基板に固定化した。また、原子間力顕微鏡を用いた局所摩擦特性評価も行ったため、以下に報告する。

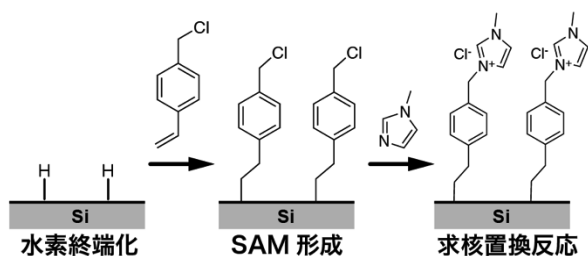


Figure 1. Schematic illustration of the molecular thin film formation on the hydrogen terminated silicon surface.

## 2. 実験方法

### 2.1 塩素終端化 SAM 製膜

切り分けたシリコン(111)単結晶基板 (n 型, 1-10  $\Omega$  cm) をエタノール, 超純水で超音波洗浄した後, キセノンエキシマランプからの真空紫外 (vacuum ultraviolet: VUV) 光照射によって表面の洗浄を行った。洗浄したシリコン基板を 5% HF 水溶液と 40%  $\text{NH}_4\text{F}$  水溶液に浸漬することで表面の酸化膜を除去し, 水素終端化シリコンを得た。水素終端化シリコ

ン基板を脱気した SAM 成膜用溶液 (1 M 4-vinylbenzylchloride (4-VBC) / メシチレン溶液) の入った光学セルに入れ, UV 光照射した。用いた各分子の構造式と成膜の模式図を Figure 2 に示す。UV 光照射後, メシチレン, エタノール, 超純水の順に超音波洗浄した後に, 水滴接触角, X 線光電子分光 (XPS), 原子間力顕微鏡 (AFM) 測定により試料表面の濡れ性, 元素組成, 形状を評価した。XPS は Kratos Analytical 社製の ESCA-3400 を用いた。AFM は Oxford Instruments 社製の MFP-3D を用いた。

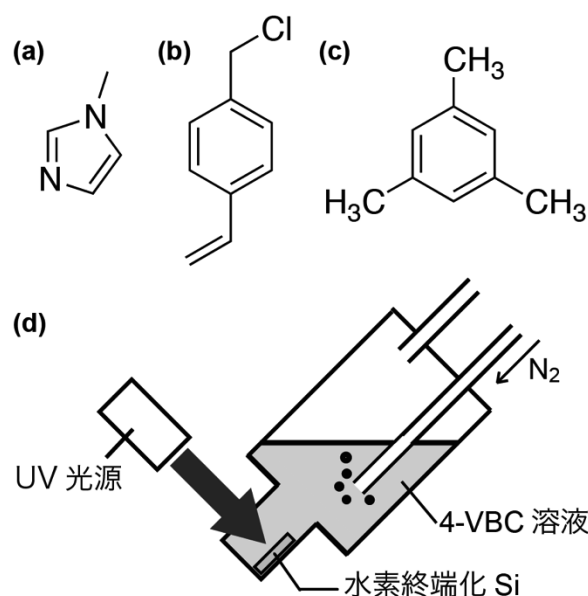


Figure 2. The molecular structures used in this study: (a) 1-methylimidazole, (b) 4-vinyl benzylchloride, (c) mesitylene. (d) The schematics of the monolayer formation using UV light irradiation.

### 2.2 イオン液体構成部位の固定化

75  $^{\circ}\text{C}$  に保温し, 窒素ガスで脱気した 1-methylimidazole に先の実験で作製した 4-VBC SAM を 10 時間浸漬した。その後, トルエン, エタノールの順で 10 分間超音波洗浄した。水滴接触角, AFM, XPS 測定を行ない, 表面状態を評価した。

### 2.3 光パターニングした表面の作製・評価

上記の手順で作製した基板表面に直径 5  $\mu\text{m}$  の円領域が透過部となるフォトマスクをかぶせ、VUV 光を照射した。照射した部分は分子膜がエッチングされ酸化シリコンが露出した状態に、非照射部分が分子膜で覆われた状態になっている。AFM の測定モードの 1 つである摩擦力顕微鏡 (FFM) を用いて、パターンを書き込んだ表面の形状と局所摩擦特性を評価した。

## 3. 実験結果

### 3.1 塩素終端化 SAM 成膜

水素終端化シリコンと UV 光照射によって 4-VBC を成膜した表面の AFM 像を Figure 3 に示す。水素終端化シリコンでは原子ステップとテラスによる階段状の構造が得られ、分子膜を形成した後も階段状の構造が保持されていることがわかる。このことから、UV 光照射によって生じた分子膜が均一であることが示唆された。水滴接触角は UV 光照射時間が 30 分、1 時間と 2 時間でそれぞれ  $74^\circ$ 、 $79^\circ$ 、 $76^\circ$  となった。同様に塩素を末端に持つクロロフェニルシラン SAM/SiO<sub>2</sub> の場合は水滴接触角が  $79^\circ$  と報告されている[4]。また、XPS の測定結果から、水素終端化シリコンでは観測されなかった塩素が新たに吸着していることも示唆された。これらのことから 4-VBC の SAM を形成することに成功した。表面に吸着した炭素の量や水滴接触角から照射時間 1 時間を最適条件として以下の研究を行った。

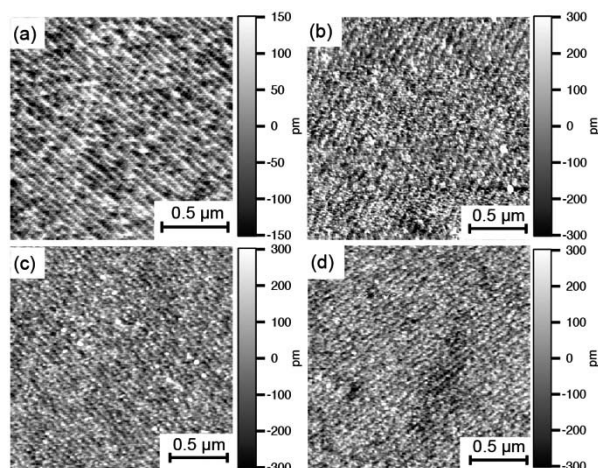
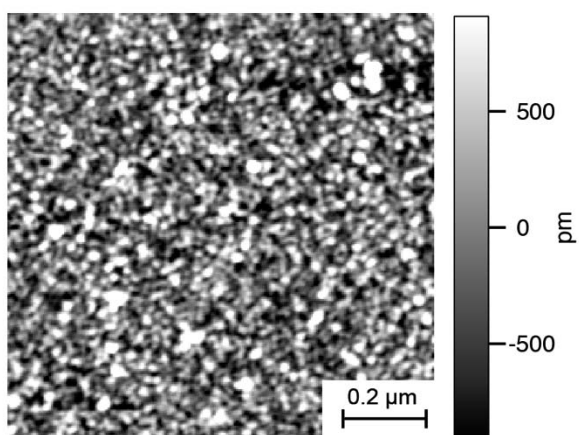


Figure 3. AFM images of (a) hydrogen-terminated Si(111) and UV treated surfaces in 4-VBC/mesitylene solution for (b) 30 min, (c) 1 h, and (d) 2 h.

### 3.2 イオン液体構成部位の固定化

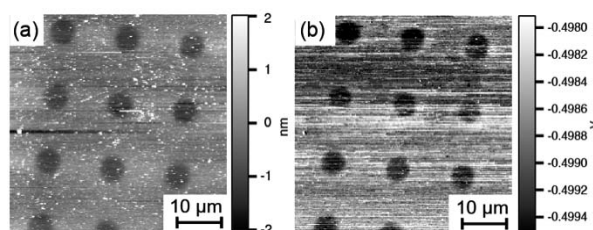
前項で作製した 4-VBC SAM 試料を脱気した 1-methylimidazole 溶液に浸漬して求核置換反応を起こした基板表面の AFM 像を Figure 4 に示す。Figure 3 で示した 4-VBC SAM 表面では階段状の構造が得られたが、反応後は階段状構造が消失し、粒状物が吸着している表面形状となった。このことから、均一な単分子膜としての特徴は失われたものの、分子スケールの平坦さは確保されているため、本試料を以後の実験に用いた。XPS 測定の結果、反応後に窒素に由来するピークが新たに現れたことから、基板上に imidazole 由来の窒素の存在が示された。イオン液体構成部位である imidazole を固定したシリコン表面を作製することに成功した。



**Figure 4.** An AFM image of a typical modified substrate surface after the nucleophilic substitution reaction to the 1-methylimidazole.

### 3.3 光パターニング表面の潤滑特性解析

3.2 項で作製した imidazole 含有分子膜被覆表面にフォトマスクを介して VUV 光照射した。光パターニング試料表面の AFM 像を Figure 5 に示す。表面形状像 (Figure 5a) から直径約 5  $\mu\text{m}$  の円状の穴が見られた。凹部の直径はフォトマスクの露光部と良い一致を示しており、光照射によって分子膜が除去された部分と考えられる。同条件で VUV 光照射した資料を XPS 分析した結果、窒素や塩素は検出されず、酸化シリコンのピークが得られたことから、凹部は酸化シリコンが露出していると考えられる。Figure 5b に示す摩擦顕微鏡 (FFM) 像でも形状像と同様なコントラストが得られた。示している FFM 像では色が暗いほど水平力が大きい (=摩擦力が大きい=潤滑特性が悪い) 領域に対応している。すなわち、分子膜が除去され酸化シリコンが露出した領域に比べて、イオン液体構成部位 (imidazole) を含む分子膜で被覆された領域は水平力が小さく、分子膜による潤滑特性向上が示唆された。



**Figure 5.** Simultaneously obtained (a) morphology, and (b) FFM image of the photo-patterned molecular film surface containing the imidazole moieties.

## 4. まとめ

本研究ではイオン液体構成部位である imidazole のシリコン基板への固定化及び作製した分子膜の潤滑特性について調査した。塩素終端化 SAM となる 4-VBC の固定化プロセスでは UV 光を 1 時間照射することで Si(111)基板上に SAM を成膜できることが判明した。次に 4-VBC SAM を 1-methylimidazole に 10 時間浸漬させると、求核置換反応が進行し、imidazole 部位が基板表面に吸着することが確認できた。光パターニングによって、分子膜を除去した酸化シリコン領域と分子膜被覆領域の局所摩擦特性を比較すると imidazole 含有分子膜領域の摩擦力が低減することがわかった。これらのことから、シリコンに直接結合で形成したイオン液体構成部位含有分子膜は有望な境界潤滑膜となる可能性が示唆された。

## 謝辞

本研究は京都大学大学院工学研究科材料工学専攻の板倉和幸氏、一井崇准教授、杉村博之教授との共同研究です。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに厚く感謝いたします。

## 参考文献

- [1] M. Li, H.X. Tang, M.L. Roukes, Nat. Nanotechnol. **2**, 114 (2007).
- [2] F. Zhou, Y. Liang, W. Liu, Chem. Soc. Rev. **38**, 2590 (2009).
- [3] B. Bhushan, T. Kasai, G. Kulik, L. Barbieri, P. Hoffmann, Ultramicroscopy. **105**, 176 (2005).
- [4] R. Gusain, S. Kokufu, P.S. Bakshi, T. Utsunomiya, T. Ichii, H. Sugimura, Om P. Khatri, Appl. Surf. Sci. **364**, 878 (2016).

## 研究成果発表

- 1) T. Utsunomiya, K. Itakura, M. Murata, T. Ichii, H. Sugimura, *in preparation*