

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21143

研究課題名（和文）液中アトミックトライボロジー

研究課題名（英文）Atomic-scale tribology in liquid environment

研究代表者

一井 崇（Ichii, Takashi）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30447908

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本課題では、長いプローブを有するqPlusセンサを用いるバイモーダル原子間力顕微鏡（AFM）による垂直/水平相互作用の同時検出技術について、(1) 有限要素法と運動方程式解析による高次共振モードの定量解析、(2) 水平方向の相互作用力検出の実証、(3) 潤滑油/固体界面の垂直/水平方向の粘性抵抗検出の3つに取り組んだ。これにより、潤滑/摩擦に関する高空間分解能分析に本AFM技術が有用であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

摩擦で失われるエネルギーは莫大であり、摩擦の低減はエネルギー問題にエネルギー問題に直結する。摩擦の低減には潤滑油が有効であるが、固体-潤滑油-固体の三体間の相互作用を原子スケールで解明するのは容易ではない。本研究では、新たな原子間力顕微鏡（AFM）を開発することで、高粘度潤滑油中での原子スケールイメージングおよび垂直/水平両方向の相互作用の同時検出を実現した。これにより、固液界面近傍の異方的な潤滑油粘度の分析も可能となり、原子スケールでの潤滑現象の理解につながる技術の開発ができた。

研究成果の概要（英文）：We newly developed bimodal atomic force microscopy (AFM) utilizing a qPlus sensor with a long probe. It was found that the probe vibrates perpendicularly to the sample surface at the 1st resonance frequency, whereas it vibrates horizontally at the 3rd resonance frequency. By using this technique, anisotropic viscosity at the interface between the lubricant and the solid was successfully detected.

研究分野：表界面科学

キーワード：原子間力顕微鏡 走査プローブ顕微鏡 固液界面 潤滑 トライボロジー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

摩擦・摩擦に伴うエネルギー損失は莫大であり、その低減は社会に多大な利益をもたらす。摩擦に関する学問体系をトライボロジーという。摩擦の低減に潤滑油が有効であることは古くから知られており、実用的には潤滑油中でのトライボロジー研究が不可欠である。

潤滑とは、本質的に固体-潤滑油-固体の三体間力学相互作用である。そして一般に、液体は固液界面近傍では非等方的な密度分布をとる。これは液体構成分子の分子間相互作用および固体原子-液体分子間相互作用により決定される。すなわち、摩擦環境の潤滑油は、その構成分子の密度分布や物性がバルクと異なる。しかし、多くの摩擦研究においては、ストライベック線図により潤滑の形態が議論される。これは潤滑油の粘度と固体の摺動速度および固体間の面圧をパラメータとし、それに対する摩擦係数をプロットしたものである。しかし、上述の通り、液体は固液界面近傍では非等方的な密度分布をとる。すなわち、固液界面近傍の潤滑油の粘度はバルクのそれとは必ずしも一致せず、またその物性分布 (例えば粘度) もまた非等方的であると考えるのが妥当である。さらに、固体には nm~原子スケールの凹凸が存在し、その各点における荷重は異なる。これらを考慮すると、潤滑の本質を理解するには、この三体間力学相互作用を原子レベルで解析する必要がある。近年、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy; AFM) 技術に基づく、ナノトライボロジーに関する研究が広く行われている。しかし、潤滑系での原子スケールでのトライボロジー研究は未だ報告されていない。潤滑油は一般に高粘度であり、これが技術的困難さの一因となっていた。

一方、われわれは高粘度液中において原子スケールで表面構造分析が可能かつ固液界面における液体分子の非等方的密度分布 (溶媒和構造) の分析が可能な AFM の開発にこれまで取り組んできた。この AFM は固体試料に対して水平方向の相互作用力を検出できないという問題点がこれまでにあったが、最近になり、垂直方向/水平方向の相互作用力を同時検出可能な Bimodal AFM 技術の開発に成功し、これが高粘度潤滑油中におけるトライボロジー研究に適するという着想を得た。

2. 研究の目的

上記の通り、高粘度潤滑油中における摩擦・潤滑を高空間分解能で分析するには、

1. 高粘度液中において原子分解能を有すること
2. 垂直方向・水平方向双方の相互作用力を検出可能であること

の二つが必要となる。多くの AFM でフォースセンサとして用いられるシリコン製マイクロカンチレバーでは、2 の条件を満たしている一方、1 において粘性抵抗の影響を受けやすく、困難が存在する。これに対し、われわれは、音叉型水晶振動子に先鋭化した金属プローブを取り付けた qPlus センサをフォースセンサと使い、プローブ先端のみを液体に浸漬することで粘性抵抗の影響を低減し、高粘度液中における原子分解能分析を実現してきた。一方、従来の qPlus センサは垂直・水平方向どちらか一方の相互作用力しか検出できないという問題があったが、われわれは、1 次共振周波数並びに高次共振周波数で同時に振動させる、Bimodal AFM 法により、両方の相互作用力を同時に検出可能であることを見出した。本課題では、本技術の確立のため、(1) 有限要素法と運動方程式解析による高次共振モードの定量解析、(2) 水平方向の相互作用力検出の実証、(3) 潤滑油/固体界面の垂直/水平方向の粘性抵抗検出の 3 つに取り組んだ。

3. 研究の方法

図 1 に開発した Bimodal AFM の装置構成を示す。水晶は圧電体なので、センサの変位を圧電電流として取り出すことが可能である。これをプリアンプにより電圧信号に変換し、バンドパスフィルタにより 1 次共振周波数の信号のみを取り出す。1 次共振周波数信号は位相シフタを経由し、振動振幅をフィードバックで一定に保ちながら、励振信号としてセンサに入力される。すなわち、自励発振回路により常に共振周波数で振動する (FM 検出法)。これは試料に対して垂直に振動し、探針-試料間距離制御および垂直方向の粘性抵抗分析に用いられる。一方、高次共振周波数の信号については、発振器により固定された周波数で振動させ、それに対応する qPlus

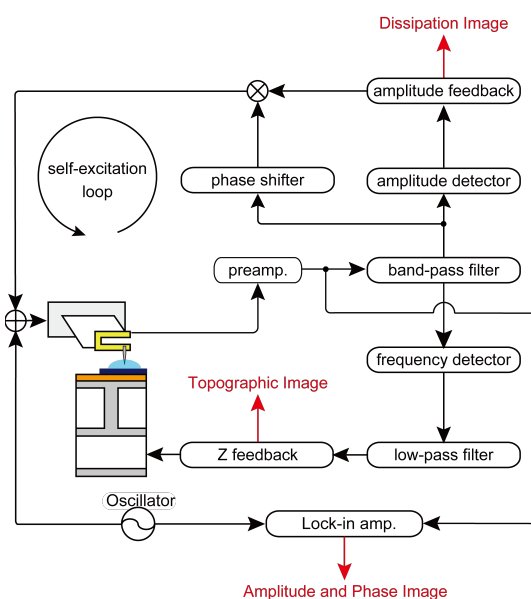


図 1 qPlus センサを用いた Bimodal AFM の装置構成

センサの変位をロックインアンプにより検出し、その振幅と位相信号から、水平方向の粘性抵抗を得ることができる。なお、高次共振周波数についても自励発振系を構築し、FM 検出法により共振周波数シフトと励振電圧を検出するという方法も可能であり、われわれはそれにも取り組んでいる。

4. 研究成果

われわれが最初に報告した qPlus Bimodal AFM に関する論文 (Y. Yamada, T. Ichii *et al*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58**, 095003 (2019)) では、探針振動方向が水平となるのは 2 次共振周波数であると報告していたが、本課題のなかで得られた運動方程式の解析の結果、2 次共振は検出感度が低く、3 次共振周波数で水平方向に振動していることが明らかとなった。同時に、定量解析可能となったことで、水平方向の振動振幅の定量化が実現した。

その解析結果を踏まえ、開発した qPlus bimodal AFM により、代表的な潤滑油であるポリ α オレフィンのひとつである poly(1-decene) と、高配向性熱分解グラファイト (HOPG) との界面分析をおこなった。結果を図 2 に示す。ここで、探針は試料に対し垂直 (z 方向) に走査しながら、その測定点を面内方向 (x 方向) へ移動させることで、界面近傍の xz 断面における相互作用力をマッピングした。(a)、(c)、(e)、(g) はそれぞれ同時に取得した f_1 の共振周波数シフト Δf_1 、 f_1 における探針振動エネルギー散逸量 E_1 、 f_2 における振幅 A_2 、および f_2 における位相 φ_2 の 2 次元マップである。ここで、それぞれの像の最下部がほぼ HOPG 表面に相当する。それらの図中の線分 AB、CD、EF、GH に沿って取得したラインプロファイルを、それぞれ (b)、(d)、(f)、(h) に示す。まず、(a) および (b) において、 Δf_1 は探針が試料に近づくにつれ単調に増加するのではなく、周期的に増減しながら増加している。その振動の周期は約 0.5 nm であり、これは poly(1-decene) を構成するアルキル鎖の直径とおおよそ等しい。この結果は、固液界面で分子鎖程度を周期とする密度変調の存在を示している。上述の通り、固液界面において液体は非等方的な密度分布 (溶媒和構造) をとるが、本実験系においても Δf_1 のマッピングにより、これが可視化された。 Δf_1 の大小が密度の大小を直接反映するわけではないが、今回の結果より、3-4 層程度の溶媒和構造が固液界面に存在することが明らかとなった。(c)、(d) は 1 次共振周波数の励振電圧から算出した探針の振動エネルギーの散逸量であり、これは垂直方向の粘性抵抗に対応する。すなわち、表面から 2-3 層程度の領域から表面に近づくにつれ、粘性抵抗が増大していることがわかる。(e)、(f) および (g)、(h) は f_2 における振幅と位相である。 f_2 では自励発振ではないため、これらには保存的相互作用と散逸的相互作用の両方が含まれており、ここから散逸的相互作用のみを抽出する必要がある。(f)、(h) からそれを抽出し、水平方向の粘性抵抗の増分 ($\Delta \gamma_x$) のみを抽出した結果が図 3 である。やや S/N 比が悪いが、垂直方向の粘性抵抗と同様に水平方向についても表面から 2-3 層程度の領域より粘性抵抗が増大していることがわかる。まとめると、poly(1-decene)/HOPG 界面において、層状の非等方的な密度分布の存在が示された。このような界面において、本手法により、基板に対し垂直方向と水平方向の粘性抵抗の両方が界面近傍で上昇することが明らかとなり、バルクに対するそれらの増分の定量分析が実現した。

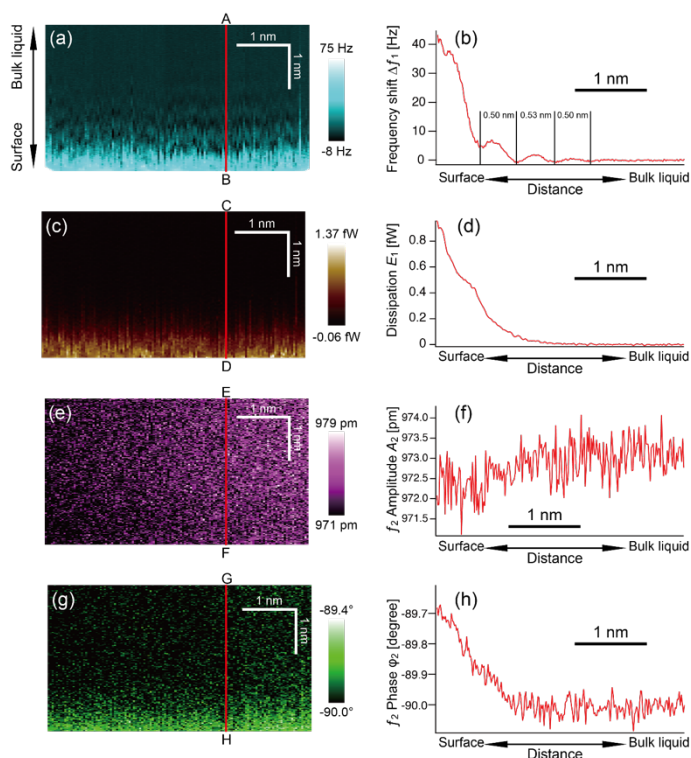


図 2. poly(1-decene)/HOPG 界面における 2 次元マップ。(a) 2D Δf_1 像, (b) Δf_1 -z 曲線 ((a)中の AB), (c) 2D E_1 像, (d) E_1 -z 曲線 ((c)中の CD), (e) 2D A_2 像, (f) A_2 -z 曲線 ((e)中の EF), (g) 2D φ_2 像, (h) φ_2 -z 曲線 ((e)中の GH)。

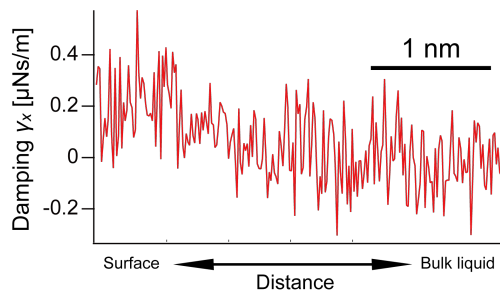


図 3. 図 2(f), (h)より抽出した水平方向の粘性係数の変化-距離 ($\Delta \gamma_x$ -z) 曲線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 山田祐也、一井崇、宇都宮徹、木村邦子、小林圭、山田啓文、杉村博之
2. 発表標題 バイモーダルqPlus AFMによる摩擦異方性検出の検証
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田祐也、一井崇、宇都宮徹、木村邦子、小林圭、山田啓文、杉村博之
2. 発表標題 長探針qPlusセンサを用いたバイモーダルAFMによる水平力検出
3. 学会等名 第3回先端ナノミクス若手研究者交流会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Y. Yamada, T. Ichii, T. Utsunomiya, K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Sugimura
2. 発表標題 Lateral force microscopy utilizing bimodal qPlus AFM with a long probe
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Y. Yamada, T. Ichii, T. Utsunomiya, K. Kimura, K. Kobayashi, H. Yamada, H. Sugimura
2. 発表標題 Dynamic lateral force detection by bimodal AFM utilizing a qPlus sensor with a long probe
3. 学会等名 29th International Colloquium on Scanning Probe Microscopy (ICSPM29) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	宇都宮 徹 (Utsunomiya Toru) (70734979)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------