

平成 21 年 06 月 01 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007 年～2008 年

課題番号：19360076

研究課題名（和文） 固体潤滑膜の大気中でのすべり摩擦機構に関する研究

研究課題名（英文） Wear Mechanism under Sliding in Air for Solid Lubricant Film

研究代表者

松田 健次 (MATSUDA KENJI)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40229480

研究成果の概要：半導体製造用真空ロボットの固体潤滑軸受に使用されている二硫化モリブデンスパッタ膜は真空中のみならず大気中でも優れた潤滑特性が要求される。しかし、大気中では極端に潤滑特性の低下が生じる。本研究では、摩擦試験と表面分析などによりこの原因が膜に浸入した水分であることを明らかにした。次に、膜に水が浸入しにくい膜作製法を提案し、効果があることを検証した。さらに、この考え方を発展させて膜の構造の適正化で格段の性能向上が図れることを実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2008 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
総計	12,300,000	3,690,000	15,990,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー，固体潤滑膜，二硫化モリブデン，スパッタリング，潤滑特性，乾燥空気，湿度，転がり軸受

1. 研究開始当初の背景

半導体搬送システム・クラスタシステムに使用されている真空ロボット(図 1)には、メンテナンスフリーが要求される。この真空ロボットには薄型・高負荷に適する軸受が用いられており、潤滑剤には主にフッ素系真空グリースが使用されている。ところがこの潤滑剤は、低速回転時に潤滑性能が安定しないことや真空使用中の蒸発枯渇で寿命が短くなるなどの問題がある。潤滑剤の蒸発はメンテナンスコストの増大やウエハ汚染に関連した歩留り低下に関係する。フッ素系真空グリースに代わりメンテナンスフリーを実現する潤滑剤として固体潤滑剤が注目を浴びている。

固体潤滑剤に要求される特性としては、図 2 に示す範囲の真空中で使用でき、また大気中で保管や使用しても寿命の低下が少ないことである。大気中の要求については、真空ロボットの組立てや搬送並びに試運転調整が大気中で行なわれる為である。

固体潤滑剤の中では真空中で優れた潤滑特性を有する二硫化モリブデンスパッタ膜が一部の用途で使用されている。しかし、この膜は大気中での保管や使用により極端に潤滑特性の低下が生じる。従って、この欠点を改善すればフッ素系真空グリースに代わる固体潤滑軸受のメンテナンスフリー化や更なる広範囲の用途(高温，高真空領域)に適用可能な固体潤滑膜を提供できる。



図1 真空ロボット

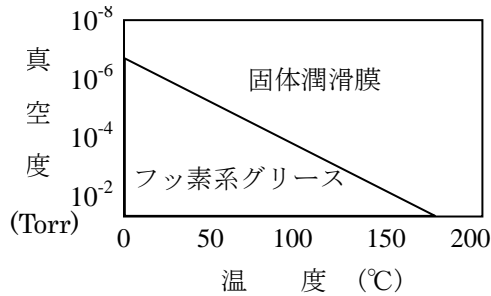


図2 真空用潤滑剤と使用範囲

2. 研究の目的

固体潤滑軸受の長寿命化のために、軸受部品であるローラの表面に形成された二硫化モリブデン固体潤滑膜の大気中におけるすべり摩擦機構を明らかにすることが本研究の第一の目的である。

そのために、以下の事を解明する。

- ・湿度が高くなると摩擦係数が増大する原因を摩擦熱、膜と水の化学反応などに焦点を当てて調べる
- ・寿命が湿度や保管によって変化する原因を膜構造や密着力、膜の結晶面の配向性などに焦点を当てて調べる

これらの結果を元に湿度の影響を受け難い膜構造の提案と検証を行なうことが第二の目的である。

3. 研究の方法

(1)すべり摩擦機構の解明

①湿度が高くなると摩擦係数が増大する原因

大気中で膜に浸入した水と摩擦時の摩擦熱が関係しているという仮説のもとで2つの実験を行った。一つ目は、摩擦熱の発生が極めて少ないすべり速度で摩擦を行なえる装置を製作して摩擦係数を測定した。二つ目が、湿度の異なる環境下で摩擦試験を行ない、摩擦部の膜に生成された物質を μ -XPS分析で、膜内部の酸素量をAES分析で測定し、湿度との関係を解析した。

②寿命が湿度や保管によって変化する原因

寿命は摩擦力と密着力の兼ね合いで決まり、密着力には膜の結晶配向性が関係しているという仮説の元で次の実験を行った。湿度の異なる環境下で圧痕試験を行ない膜のは

く離荷重(膜のはく離と割れを含む)を測定した。また、結晶配向性の異なる膜を30%RH中で保管して圧痕試験を行ない保管日数と密着力の関係を測定した。圧痕試験にはナノインデンテーション法を適用した。

(2)湿度の影響を受け難い膜構造の提案と検証

①膜中への水の浸入を少なくする膜作製法の提案と検証

ローラ上に形成したスパッタ膜は図3に示したように結晶格子部と空隙部から構成され、結晶格子部には多くの格子欠陥がある。水はこれらの欠陥部(格子欠陥部と空隙部)に浸入すると思われる。膜の欠陥部への水の浸入を少なくするためには膜中の欠陥部に予め乾燥ガスを入れておけば良いという考えで実験を行なった。

アルゴン分圧 3Pa でスパッタ膜を形成後、真空チャンバ内へ乾燥ガス(空気、窒素)を導入して大気開放するという膜作製法を実施して、種々の湿度並びに 30%RH 中での保管による潤滑特性への影響を測定した。

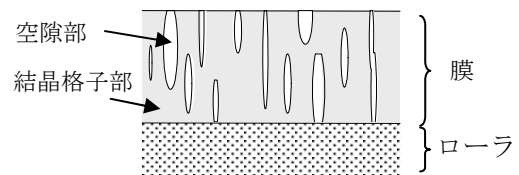


図3 ローラ上に形成したスパッタ膜内部の模式図

②湿度に影響を受け難い膜構造

二つある欠陥部の量を変えて水浸入防止効果の方向性を調べ、湿度に影響を受け難い膜構造について考察した。

膜の欠陥部の各量は膜作製時のアルゴン分圧で変えられる。そこで、欠陥部の量が異なる三種類の膜を作製して乾燥空気の導入と潤滑特性の関係を調べた。潤滑特性は、測定時の湿度の影響と 30 %RH 中保管日数の影響について測定した。

4. 研究成果

(1)すべり摩擦機構

①湿度が高くなると摩擦係数が増大する原因

摩擦係数に及ぼす湿度とすべり速度の関係を図4に示す。すべり速度 0.14 m/s に比べて 0.001 mm/s では高湿度になっても摩擦係数は増加していない。後者の条件では殆ど摩擦熱が発生しないので、摩擦係数の増加には摩擦熱が関係していると考えられる。

すべり速度 0.14 m/s の条件で摩擦を行ない、膜の摩擦部と非摩擦部の表面に形成されている物質を μ -XPS分析で測定した結果をTable1に示す。表では主な生成物の存在割合

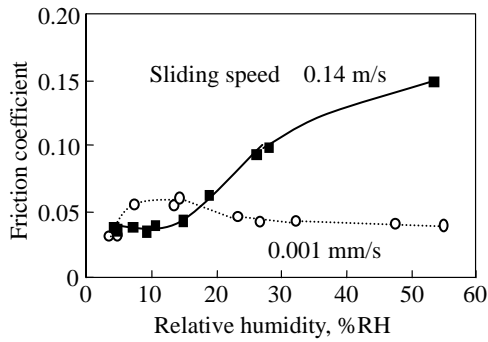


図4 摩擦係数に及ぼす湿度とすべり速度

Table1 摩擦部と非摩擦部の膜表面の物質と存在割合

Analysis position	Humidity in friction test, %RH	Composition ratio, %	
		MoS ₂	MoO ₂
Non-friction division	—	79.7	1.4
Friction division	7.5 %RH	78.6	6.3
	25 %RH	75.0	8.2

しか記述していない。摩擦により MoO₂が増加し MoS₂が減少しており、その傾向は摩擦時の湿度が高いほど強い。高湿度になると摩擦係数が増大する原因はこれらの物質の増減が関係していると考えられる。なお、酸化物は二硫化モリブデン膜と浸入した水が化学反応を起こして生じる。

次に、この酸化物の膜内部の分布状態を AES 分析で測定した。測定結果を図5と図6に示す。酸化物は摩擦部の表面のみならず膜内部にも形成されている事が分る。酸化物の量は摩擦時の湿度が高いほど多い。湿度が高いほど膜に浸入した水が多いので摩擦熱で生成される酸化物が多いと考える。

以上の結果より、湿度が高くなると摩擦係数が増大する原因は、摩擦時の摩擦熱で膜と膜中の水が化学反応を起こして MoO₂を形成すると共に摩擦係数の小さい物質である MoS₂の量が減少するためと考える。

②寿命が湿度や保管によって変化する原因

摩擦寿命と湿度の関係を図7に示す。摩擦寿命は湿度が高くなると一桁程度短くなる。摩擦寿命は摩擦力(摩擦係数に比例)と膜の密着力の兼ね合いで決まると考えられるので、後者について測定した。なお、各湿度における摩擦係数は図4のすべり速度が速いときの値である。ナノインデンテーション法により得られた負荷曲線より求めた膜のはく離荷重 F_dを図8に示す。湿度によって F_dは15 mN 前後とほぼ同じ値を示した。従って、高湿度側で摩擦寿命が

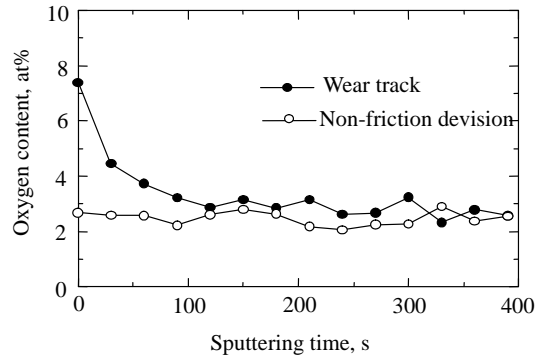


図5 膜内部の酸素量の分布 (摩擦時の湿度 10 %RH)

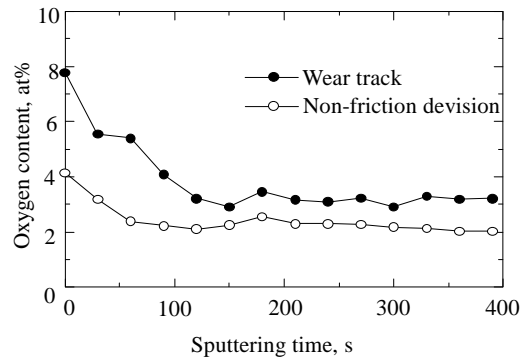


図6 膜内部の酸素量の分布 (摩擦時の湿度 25 %RH)

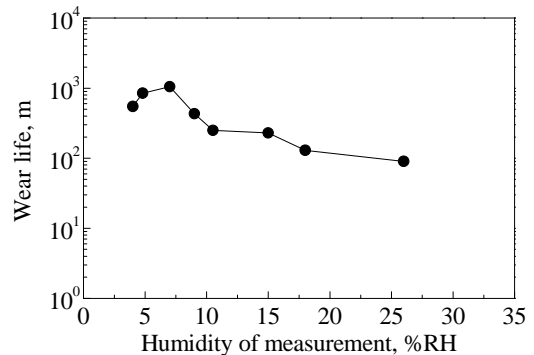


図7 湿度と摩擦寿命の関係

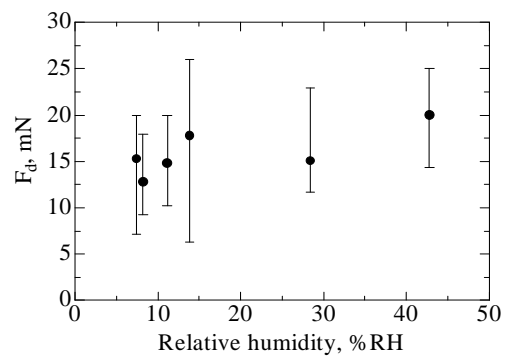


図8 膜のはく離荷重と湿度の関係

大きく低下する原因は主に摩擦力の増加と云える。

次に、大気湿度中で膜を保管すると図9のように膜作製時のアルゴン分圧(1.7 Pa, 3 Pa)によって摩擦寿命が異なった変化を示す原因について調べた。これまでの研究で、大気湿度中で保管すると膜中の酸素含有量が図10のように変化することが分かっている。つまり、アルゴン圧力 1.7 Pa で作製した膜だけが下地(SUS440C 製ローラ)との境界部(スパッタ時間 600 s 付近)の膜側の酸素含有量が保管と共に増加していく。この原因は膜中に浸入した水を介して、下地と膜とが接触腐食を引き起こし膜が酸化して密着力が変化したためと推定した。この推定を確かめるために二種類の膜についてははく離荷重と保管日数の関係を測定した。結果を図11に示す。予想通り 1.7 Pa で作製した膜だけが保管後すぐにははく離荷重が大きくなった後、再び初期値付近まで低下することが分った。低下する原因は酸化が進み過ぎて密着力が小さくなった為と考える。3 Pa で作製した膜は接触腐食が生じて膜ではなく下地が酸化される為密着力が変化しないと以前の研究結果を基に推定している。図11で得られた二種類の膜の保管日数に対するはく離荷重の変化の傾向は図9と似ていることが分る。

以上より、大気湿度中で保管による摩擦寿命の変化は水を原因とした腐食であると考ええる。なお、後述するとおり 100 日間程度の長期保管の場合は摩擦寿命の低下が起こり、この現象も腐食が原因である。

(2)湿度に影響を受け難い膜構造の提案と検証

①膜中への水の浸入を少なくする膜作製法の提案と検証

アルゴン分圧 3 Pa でスパッタ膜を作製した後、乾燥空気を真空チャンバ内に導入し、その後大気開放して潤滑特性に及ぼす湿度と 30 %RH 中保管の影響について測定した。摩擦寿命についての測定結果を乾燥空気を導入しなかった試料と比較して図12と13に示す。図12では高湿度側で乾燥空気を導入した試料の方が摩擦寿命が向上している。また、図13で示したように保管した場合でも乾燥空気を導入した試料の方が長寿命である。40日以上保管すると摩擦寿命が急減している原因を SIMS 分析で解析した結果、SUS440C 製ローラ(Fe-Cr 合金)の腐食によって鉄やクロムが膜中に拡散したためであることが分った。なお、乾燥ガスの代わりに窒素ガスを真空チャンバ内へ導入した場合も、同様な効果が得られた。

②湿度に影響を受け難い膜構造

スパッタ時のアルゴン分圧が 1.7 Pa と 4 Pa の条件で膜を作製して乾燥空気の導入効果

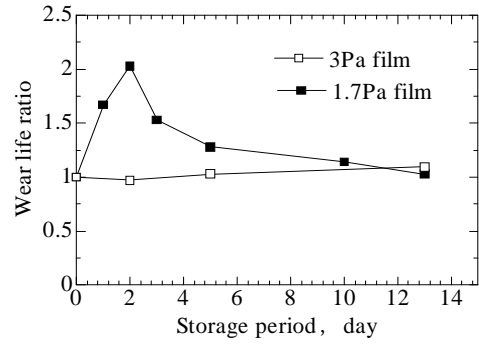
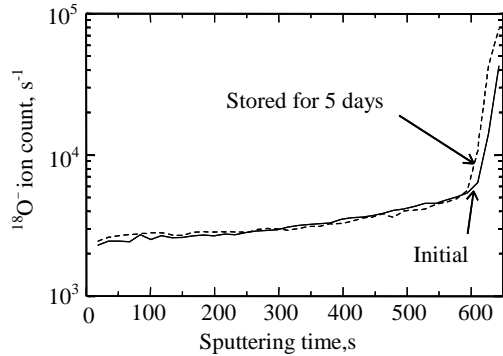
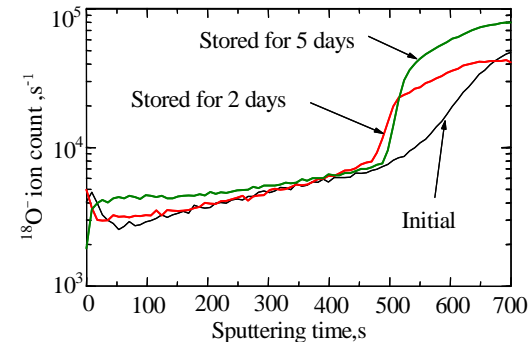


図9 摩擦寿命に及ぼす大気中保管の影響



(a) アルゴン分圧 3 Pa で作製した膜



(b) アルゴン分圧 1.7 Pa で作製した膜

図10 膜中の酸素含有量と保管日数の関係

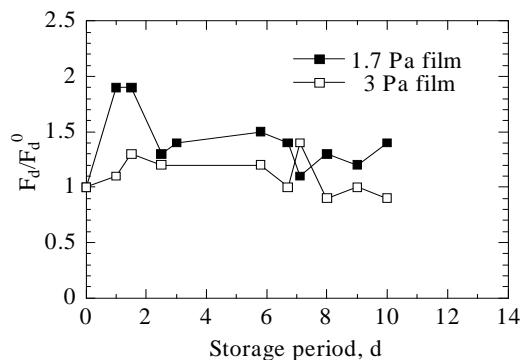


図11 膜のはく離荷重の初期値に対する比率と保管日数の関係

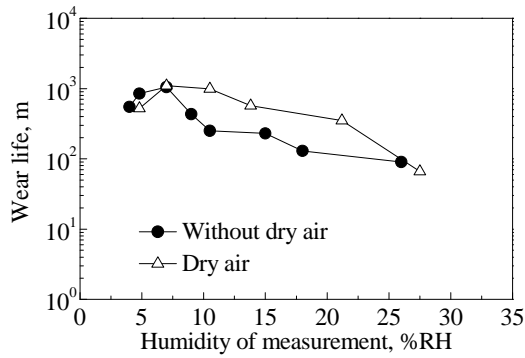


図 12 摩擦寿命と湿度の関係に及ぼす乾燥空気の導入効果

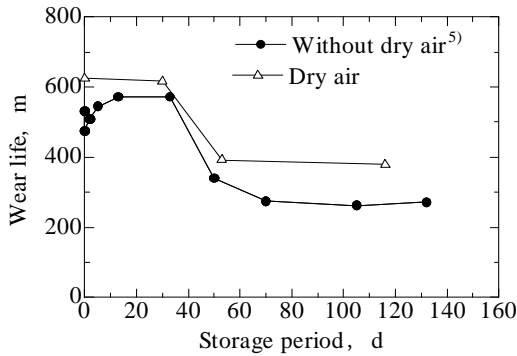


図 13 摩擦寿命と 30%RH 中保管日数の関係に及ぼす乾燥空気の導入効果

を調べ 3Pa で作製した膜と比較した結果、結晶格子部の欠陥が少ない 4 Pa で作製した膜が摩擦寿命も摩擦係数も最も優れていることが分った。摩擦寿命と摩擦係数についての結果を前項で述べた 3 Pa 膜の場合と比較して図 14~17 に示す。再現性を見るために二回作製した。いずれも 4 Pa で作製した膜のほうが優れていることが分る。しかし、図 14 では 55 %RH 以上の高湿度側では 3 Pa で作製した膜と差が見られないことや、図 16 では保管日数 50 日以上で寿命の低下が見られることから水の浸入防止効果は十分でないと言える。更なる改善を行うためにはスパッタ膜の欠陥部をできるだけ少なくすることが必要となる。

今回の研究で得られた成果を世の中の研究内容と比較してまとめると以下のとおりである。

二硫化モリブデンスパッタ膜の大気環境下での潤滑特性の改善に関する研究は種々行われているが、いずれも二硫化モリブデン膜内へ他の物質を混入させる方法であり、例え摩擦寿命で改善が見られても摩擦係数が大きいなど、膜作製の再現性も含め実用化には程遠いものであった。これに対して、本研究で提案した膜作製法は従来の装置を使い乾燥ガスを導入するだけの容易な方法であ

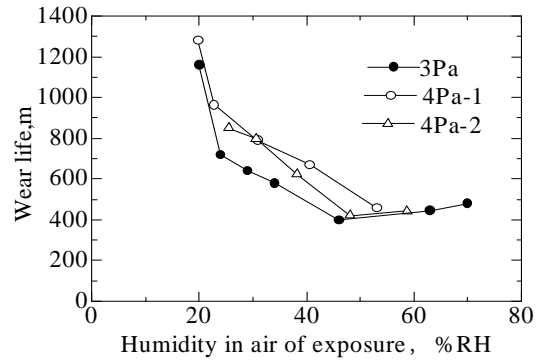


図 14 摩擦寿命と湿度の関係に及ぼす膜作製時のアルゴン分圧の影響

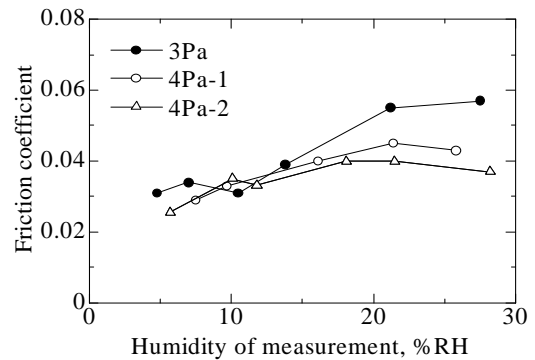


図 15 摩擦係数と湿度の関係に及ぼす膜作製時のアルゴン分圧の影響

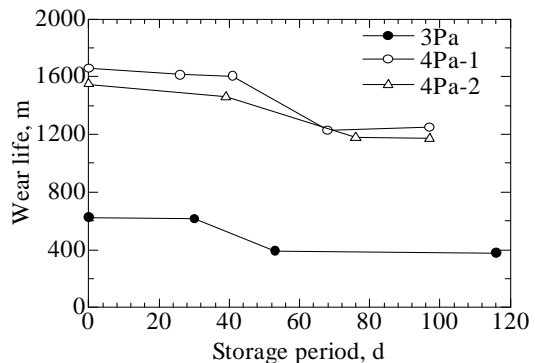


図 16 摩擦寿命と 30%RH 中保管日数の関係に及ぼす膜作製時のアルゴン分圧の影響

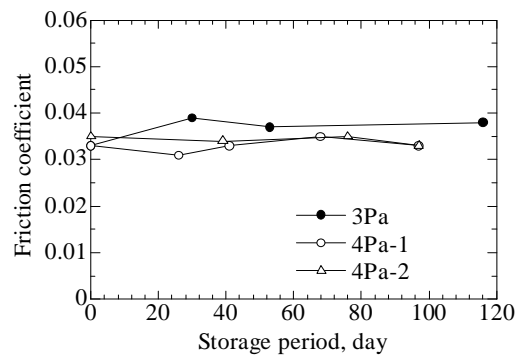


図 17 摩擦係数と 30%RH 中保管日数の関係に及ぼす膜作製時のアルゴン分圧の影響

り、しかも、潤滑特性の大幅な改善が得られるという特長がある。さらに、よりいっそうの改善が期待できる改善の方向も示唆できたのは大きな成果である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

① Kenji Matsuda, Effect of Substrate and Friction on Vickers Indentation of Electroplated Coatings, J. Phys. D: Appl. Phys. Vol.41, No.7 (2008) 074018, 査読有

〔学会発表〕(計8件)

① 池田満昭, 小熊清典, 兼田楨宏, 松田健次, 兼田楨宏, 膜形成後に真空チャンバ内へ乾燥ガスを導入して作製した二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性(3)-潤滑特性向上メカニズムの検討-, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 名古屋(2008-9), pp. 57-58, 2008, 査読無

② 池田満昭, 小熊清典, 兼田楨宏, 松田健次, 膜形成後に真空チャンバ内へ乾燥ガスを導入して作製した二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性(4)-潤滑特性向上メカニズムの検討-, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 名古屋(2008-9), pp. 59-60, 2008, 査読無

③ 小熊清典, 池田満昭, 松田健次, 兼田楨宏, SUS440C 製ローラ上に形成した二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中におけるすべり摩擦機構, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 佐賀(2007-9), pp. 465-466, 2007, 査読無

④ 松田健次, 池田満昭, 小熊清典, 兼田楨宏, 二硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦係数に及ぼす湿度の影響に関する一考察, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 佐賀(2007-9), pp. 467-468, 2007, 査読無

⑤ 小熊清典, 池田満昭, 松田健次, 兼田楨宏, SUS440C 製ローラ上に形成した二硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦寿命に及ぼす大気中保管の影響, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 佐賀(2007-9), pp. 469-470, 2007, 査読無

⑥ 大林賢悟, 池田満昭, 小熊清典, 松田健次, 兼田楨宏, 膜形成後に真空チャンバ内へ乾燥ガスを導入して作製した二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性(1)-測定環境下での保持時間の影響-, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議予稿集, 佐賀(2007-9), pp. 471-472, 2007, 査読無

⑦ 池田満昭, 大林賢悟, 小熊清典, 松田健次, 兼田楨宏, 膜形成後に真空チャンバ内へ乾燥ガスを導入して作製した二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性(2)-湿度と大気中保管の影響-, 日本トライボロジー

学会トライボロジー会議予稿集, 佐賀(2007-9), pp. 473-474, 2007, 査読無

⑧ 小熊清典, 大田暢彦, 池田満昭, 松田健次, 兼田楨宏, SUS440C 上に形成した二硫化モリブデンスパッタ膜の密着力に及ぼす大気中での保管の影響, 西日本腐蝕防蝕研究会, 表面技術協会九州支部, 腐食防食協会九州支部第158回例会会報, Vol. 47, No. 3, pp15-16, (2007), 査読無

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松田 健次 (MATSUDA KENJI)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：40229480

(2) 研究分担者

池田 満昭 (IKEDA MICHIAKI)

九州工業大学・大学院生命体工学研究科・客員教授

研究者番号：00404103

(3) 連携研究者

なし