

固体潤滑クロスローラ軸受に関する基礎研究  
(二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命安定化)

九州工業大学附属図書館



\*0010607885\*

2005年2月

砂原賢治

## 目次

<b>第1章 序論</b> .....	1
1.1 緒言 .....	1
1.2 クロスローラ軸受の特徴 .....	2
1.3 固体潤滑剤 .....	4
1.4 既存の真空用固体潤滑玉軸受 .....	5
1.5 従来技術の転用による固体潤滑クロスローラ軸受の試作 .....	6
1.6 ころ軸受の技術課題 .....	8
1.7 二硫化モリブデンの潤滑剤としての特徴 .....	8
1.8 スパッタリング法 .....	12
1.9 二硫化モリブデンスパッタ膜のこれまでの研究 .....	12
1.9.1 膜性状 .....	13
1.9.2 潤滑特性 .....	15
1.9.3 スパッタ条件と膜性状の関係 .....	16
1.9.4 スパッタ条件と潤滑特性の関係 .....	22
1.9.5 大気湿度下での安定性 .....	26
1.10 研究の目的 .....	28
1.11 論文の構成 .....	28
参考文献 .....	30
<b>第2章 スパッタ条件と膜性状の関係</b> .....	36
2.1 緒言 .....	36
2.2 実験方法 .....	36
2.2.1 膜の作製方法 .....	36
2.2.2 膜性状の評価方法 .....	45
2.3 結果および考察 .....	50
2.3.1 密度 .....	50

2.3.2	組成 .....	53
2.3.3	内部応力 .....	56
2.3.4	結晶配向 .....	58
2.3.5	機械的特性 .....	60
2.4	結言 .....	62
	参考文献 .....	63
<b>第3章</b>	<b>潤滑特性測定装置の開発</b> .....	<b>65</b>
3.1	緒言 .....	65
3.2	実験方法 .....	66
3.2.1	実験装置 .....	66
3.2.2	摩擦係数の算出 .....	68
3.2.3	ローラ挙動の観察方法 .....	69
3.3	実験結果および考察 .....	71
3.4	結言 .....	75
	参考文献 .....	75
<b>第4章</b>	<b>寿命に及ぼす大気湿度下での保管の影響</b> .....	<b>76</b>
4.1	緒言 .....	76
4.2	実験方法 .....	76
4.3	実験結果 .....	77
4.3.1	寿命に及ぼす保持時間の影響 .....	77
4.3.2	寿命に及ぼす保管時間の影響 .....	78
4.4	考察 .....	81
4.4.1	かさ密度 $3.7\text{g/cm}^3$ 以下の膜被覆ローラ .....	81
4.4.2	かさ密度 $4.3\text{g/cm}^3$ の膜被覆ローラ .....	83
4.5	結言 .....	84

<b>第5章 寿命に及ぼす膜厚の影響</b> .....	85
5.1 緒言 .....	85
5.2 実験方法 .....	85
5.3 実験結果 .....	86
5.4 考察 .....	87
5.4.1 高密度膜の寿命特性 .....	88
5.4.2 低密度膜の寿命特性 .....	91
5.5 結 言 .....	93
参考文献 .....	93
<b>第6章 寿命到達メカニズム</b> .....	94
6.1 緒言 .....	94
6.2 実験方法 .....	94
6.3 実験結果および考察 .....	94
6.4 結言 .....	99
参考文献 .....	99
<b>第7章 軸受寿命試験</b> .....	100
7.1 緒言 .....	100
7.2 実験方法 .....	100
7.2.1 軸受寿命試験装置 .....	100
7.2.2 供試軸受 .....	103
7.2.3 寿命試験後の軸受の評価方法 .....	107
7.3 実験結果および考察 .....	108
7.3.1 過去の試験品 .....	108
7.3.2 軸受寿命に及ぼすスペーサ構成の影響 .....	115
7.3.3 軸受寿命に及ぼす保持時間の影響 .....	116
7.4 結言 .....	117



第 8 章 総括.....	118
8.1 本論文のまとめ.....	118
8.2 今後の課題.....	120
謝辞.....	121

# 第1章 序論

## 1.1 緒言

最近の主な半導体製造装置は、ウエハを1枚ごとに処理する枚葉式が主流になってきている<sup>(1)</sup>。この代表的な形態がクラスタシステムである。クラスタシステムの構成例を図 1.1 に示す。システムの中央に真空対応のロボットを設置し、その周囲にゲートバルブを介してプロセス室やカセット室が接続されている。真空用ロボットを図 1.2 に示す。このロボットはアーム先端に配置したフォークによってウエハを搬送する。このロボットの関節部には、真空用グリースで潤滑したクロスローラ軸受が用いられている。

近年、スループット向上のためプロセスによって温度が上昇したウエハを高い温度のまま搬送できるよう真空用ロボットの高温度対応の要求が高まっている。同時に、歩留まり向上のため真空用ロボットの高真空対応の要求が高まっている。高温・高真空の環境下では、たとえ真空用とはいえ蒸発・枯渇による寿命低下や周囲汚染の恐れがあるグリースは嫌われる。

そこで本研究では、クロスローラ軸受の固体潤滑化に取り組んだ。

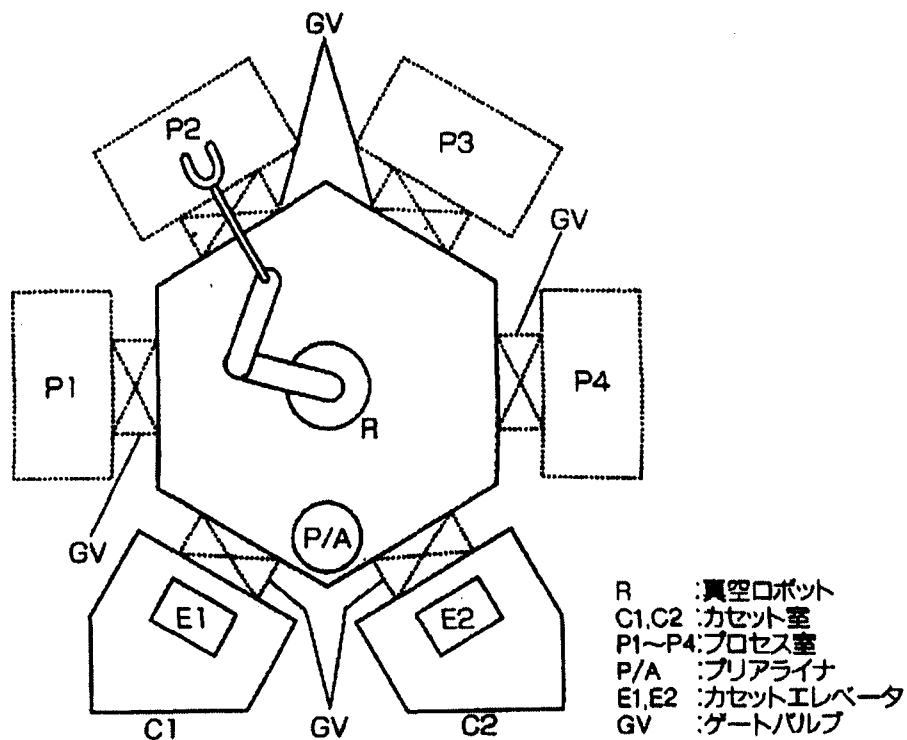


図 1.1 クラスタシステムの構成例

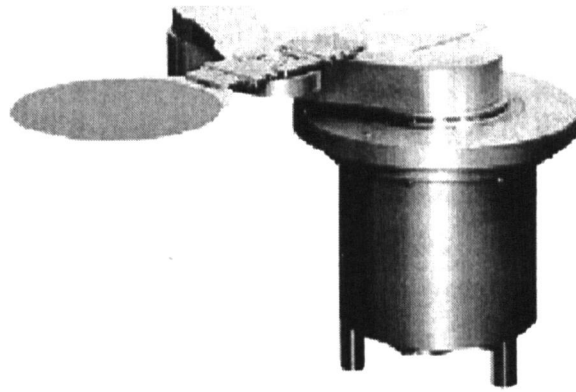


図 1.2 真空用ロボットの外観

## 1.2 クロスローラ軸受の特徴

クロスローラ軸受の構造を図 1.3 に示す。クロスローラ軸受は内輪、外輪、ローラ、およびスペーサからなり、90度V溝形状の内・外輪軌道面で構成される正方形軌道空間に、ローラがスペーサを介して交互に直交配列するという構造になっている。そのため、アキシャル荷重、ラジアル荷重、およびモーメントの複合荷重を1個の軸受で負荷できるという特徴があり、真空用に限らずロボットの関節部によく使われている。なお、国内ではTHK(株)、IKO(株)、NSK(株)、NTN(株)、KOYO(株)などの大手軸受メーカーがクロスローラ軸受を製造している。しかし、JISが存在せず、軸受メーカーのカタログを除いて文献はほとんど無い。数少ない文献の一つとして、大嶋<sup>(2)</sup>がクロスローラ軸受内部の荷重分布を解析している。

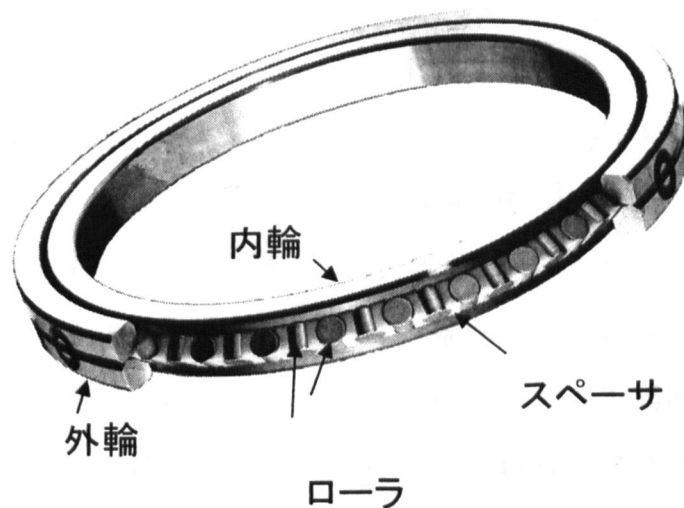


図 1.3 クロスローラ軸受の構造

転がり軸受の分類におけるクロスローラ軸受の位置づけを図 1.4 に示す。転がり軸受は、転動体を玉にするかころにするかで、玉軸受ところ軸受に大きく分類される。さらに軸受に掛かる荷重の方向で、ラジアル荷重に適したラジアル軸受と、スラスト荷重に適したスラスト軸受に分類される。クロスローラ軸受はラジアル荷重とスラスト荷重に適したころ軸受と言える。同等の玉軸受としては組合せアンギュラ玉軸受がある。図 1.5 にクロスローラ軸受と組合せアンギュラ玉軸受の比較を示す。両者ともラジアル荷重と、双方向のアキシシャル荷重、モーメントを負荷できるが、クロスローラ軸受の方が組合せアンギュラ玉軸受より負荷容量が大きい。

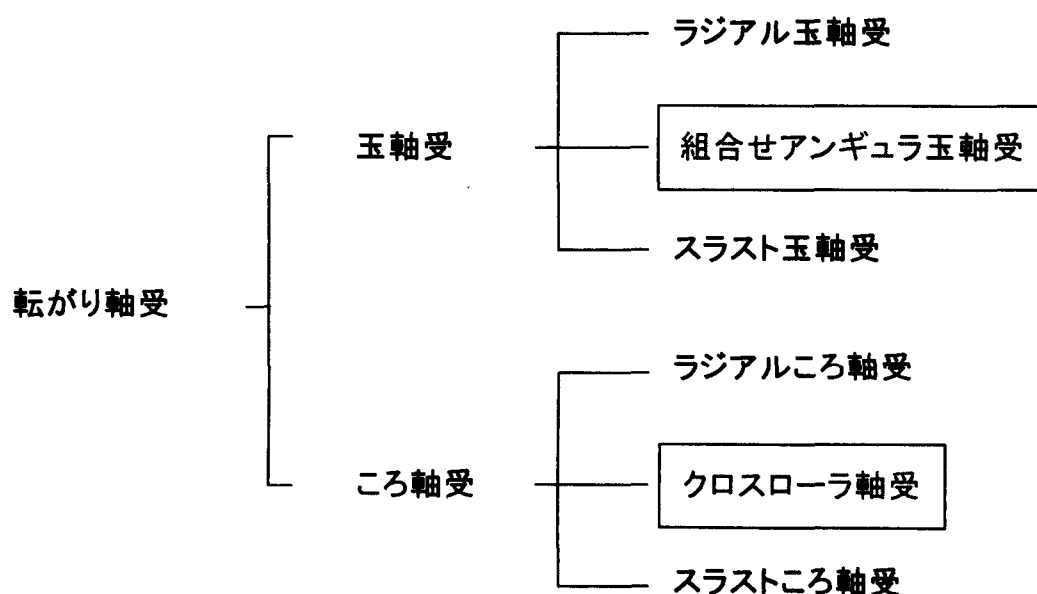


図 1.4 転がり軸受の分類におけるクロスローラ軸受の位置づけ

一方、クロスローラ軸受が組合せアンギュラ玉軸受より劣る点は、転動体がころのため、グリース潤滑にした場合、剪断発熱が玉の場合より大きく高速回転に向かないことである。しかし真空用ロボットの最高回転速度はせいぜい 120rpm 程度であるため、これは取り立てて不利なことではない。クロスローラ軸受が組合せアンギュラ玉軸受より優れた特徴の第一は、幅が狭いということである。

クラスタシステムの中央に設置されたロボットは、ウエハを周囲のプロセス室に搬送する際、ゲートバルブにアームを 1/3 ほど突っ込む。クラスタシステムの設計上からは、ゲートバルブの開口高さを出来るだけ小さくしたいので、アームとフォークの間の関節部は特に薄くする必要がある。このような部位は幅が狭い

クロスローラ軸受の独壇場となる。また、ロボットの配置設計の自由度を増すため、アーム・フォークの関節部以外も出来るだけ小さくしたいという要求もある。

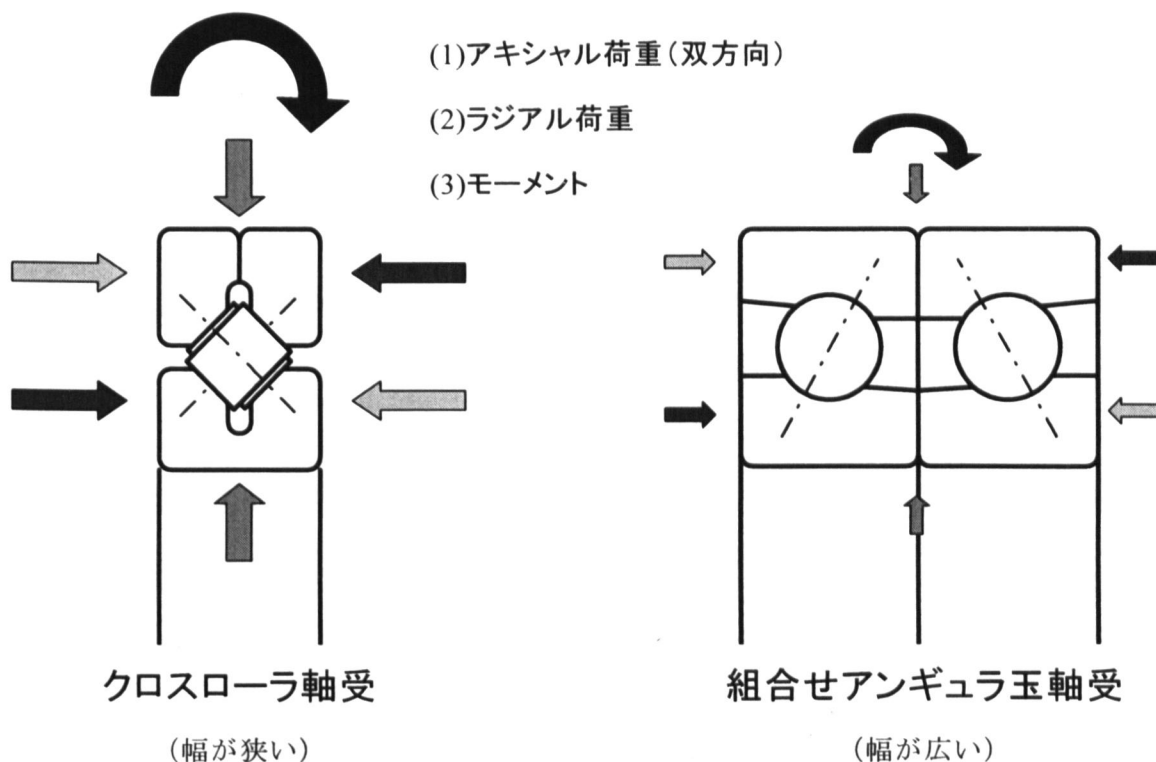


図 1.5 クロスローラ軸受と組合せアンギュラ玉軸受の比較

### 1.3 固体潤滑剤

固体潤滑剤の雰囲気依存性<sup>(3)</sup>を図 1.6 に示す。真空中では二硫化モリブデン、金、銀、鉛、PTFE (ポリテトラフルオロエチレン) がよく使われている。このうち二硫化モリブデンが高面圧下でも低摩擦で長寿命であり、宇宙用途として最も多く用いられている<sup>(4)</sup>。

真空中の方が良い	雰囲気に感じにくい	大気中の方が良い
二硫化モリブデン	PTFE	黒鉛
銀	金	
	鉛	

図 1.6 固体潤滑剤の雰囲気依存性<sup>(3)</sup>

#### 1.4 既存の真空用固体潤滑玉軸受

二硫化モリブデンを使用した真空用の軸受として、玉に二硫化モリブデンスパッタ膜を被覆した玉軸受が既に製品化されている<sup>(5)</sup>。図 1.7 に市販品の真空用固体潤滑玉軸受の構造を示す<sup>(6)</sup>。真空用軸受の部品は、油を付けての防錆ができないのでステンレス材が使われることが多く、この製品も玉と内・外輪は硬度の高いマルテンサイト系ステンレスの SUS440C が使われている。シールド板は硬さが必要ないので、加工性の良いオーステナイト系ステンレスの SUS304 が使われている。潤滑は玉表面に被覆した  $\text{MoS}_2$  スパッタ膜と、保持器の構成材料である自己潤滑性複合樹脂が担っている。なお、この保持器材料は PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）樹脂を主成分とした複合材で、多数の複合材料の候補の中から相手材を鋼材とした真空中での摺動試験において、摩擦係数と比摩耗量が最も小さかったものである<sup>(7)</sup>。

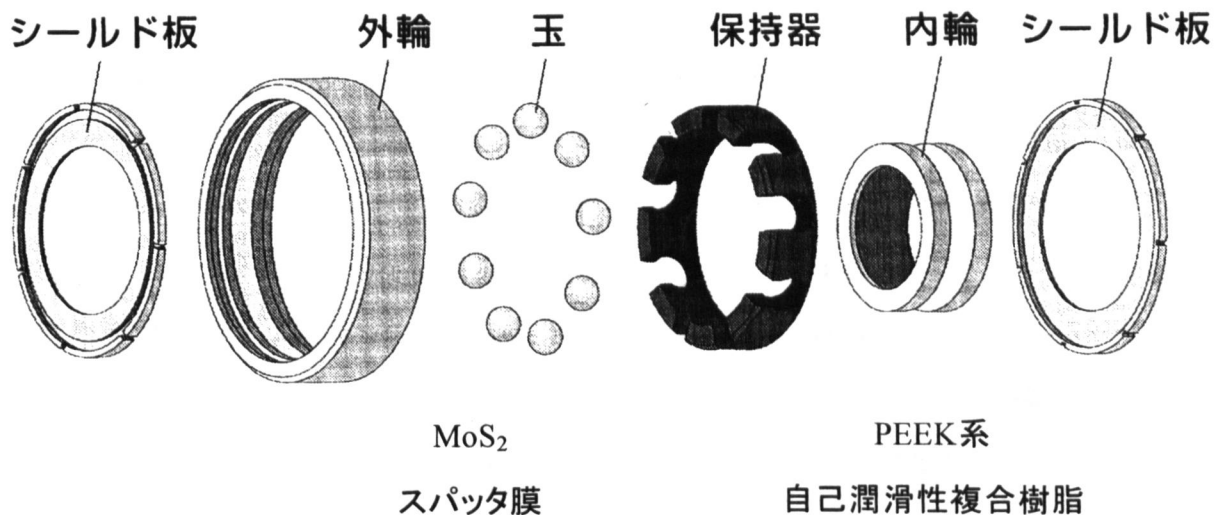


図 1.7 真空用固体潤滑玉軸受の構造<sup>(6)</sup>

真空環境下で清浄な表面同士を摺動させると、両表面は凝着する。特に同種金属同士の場合は顕著で、摩擦係数が 1 を越える場合も少なくない<sup>(8)</sup>。よって潤滑は相対運動する 2 面間を分離させることが目的となる。勿論、潤滑剤そのものが摺動材を摩耗させない特性も要求される。

固体潤滑玉軸受の潤滑機構を図 1.8 に示す。運転初期は玉表面の二硫化モリブデンスパッタ膜が玉と内・外輪の転がり接触面に介在することで、玉と内・外輪の凝着を防いでいる。運転に伴い二硫化モリブデンスパッタ膜は徐々に摩耗する

が、それを補うように保持器から自己潤滑性のある樹脂成分が玉へ移着し、さらに内・外輪に移着することで長期間の運転を可能にしていると言われている<sup>(9)</sup>。

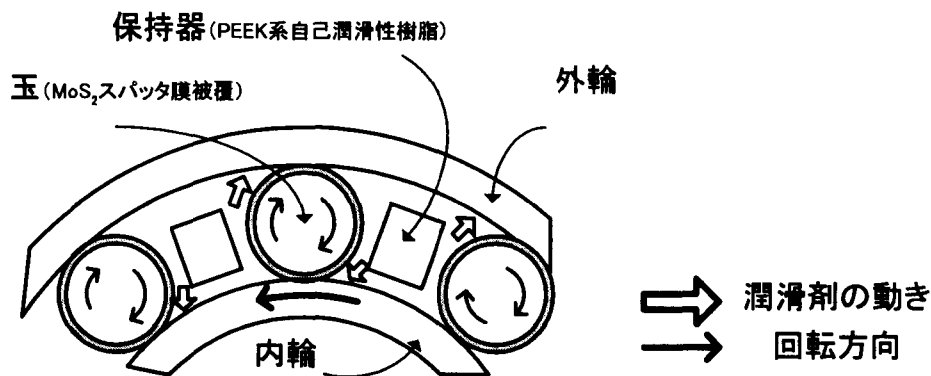


図 1.8 固体潤滑玉軸受の潤滑メカニズム

### 1.5 従来技術の転用による固体潤滑クロスローラ軸受の試作

まず筆者らは固体潤滑玉軸受の技術を転用してクロスローラ軸受の固体潤滑化を試みた。ころに二硫化モリブデンスパッタ膜を被覆し、ころ間に挿入するスペーサを固体潤滑玉軸受の保持器と同じ材料で成型し、構成した固体潤滑クロスローラ軸受を試作した。試作品の寿命試験結果を図 1.9 に示す（試験方法は第 7 章で詳述する）。目標寿命 260h は真空用ロボットメーカー 4 社からヒアリングした要求寿命を基に回転速度を加速して定めたものである。試験ロットとスパッタロットは対応しているが、スパッタロット以外にローラのロット、内・外輪のロット、スペーサのロット、および試験機の号機が変わっている。試験ロット毎のスパッタ条件は変えていない。試験ロット#1 では目標寿命をサンプル数 5 でクリアしたが、試験ロット#2～#5 では多くが目標寿命をクリアしなかった。

図 1.10 に軸受寿命試験の寿命に関する特性要因図を示す。軸受寿命に及ぼす要因は多く、大きくは①軸受部品、②膜、③組み立て、④寿命試験に分類できる。図 1.9 の試験結果からは試験ロット#1 と試験ロット#2 で明確に分離できるスパッタロットの影響が疑わしいが、スパッタ条件は常に一定であることもあり、原因の特定には至らなかった。

製品化には安定な品質を確保することが重要である。そこで本研究では、主に二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命安定化を行い、次いで軸受寿命を低下させる要因の把握を行うことにした。

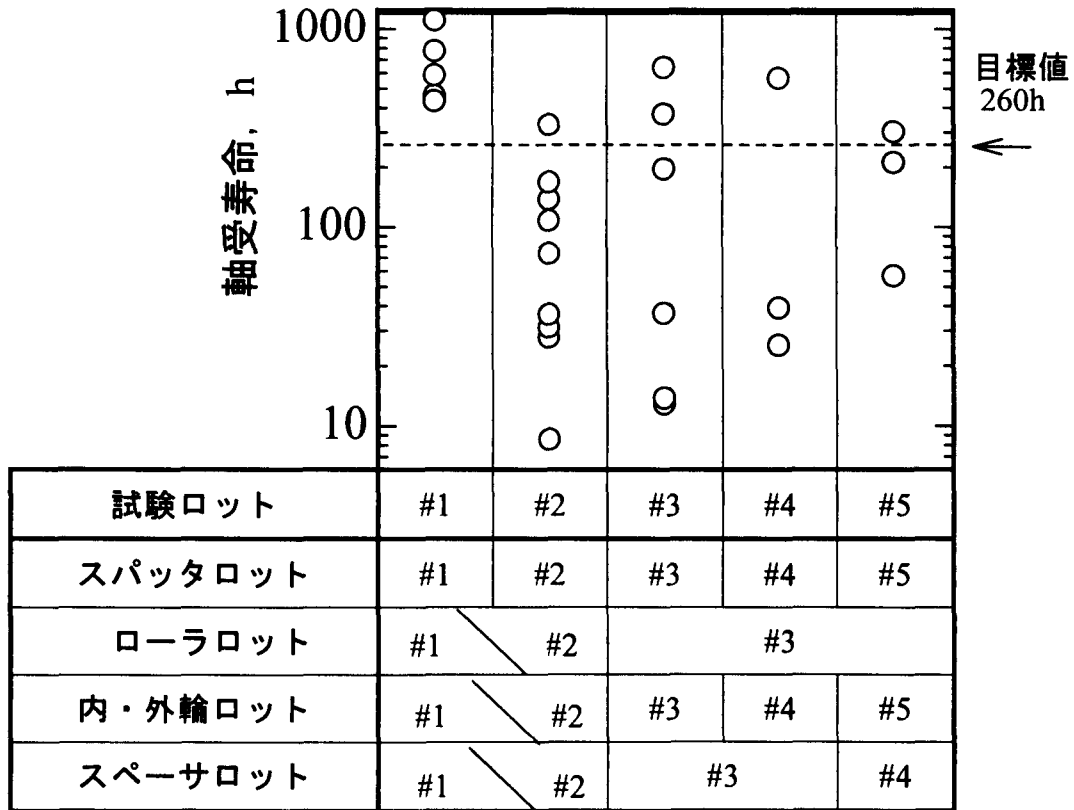


図 1.9 試作した固体潤滑クロスローラ軸受の寿命試験結果

(斜線の意味:ローラ, 内・外輪, スペーサのロット#1と#2の一部は, 試験ロット#1と#2をまたぐ)

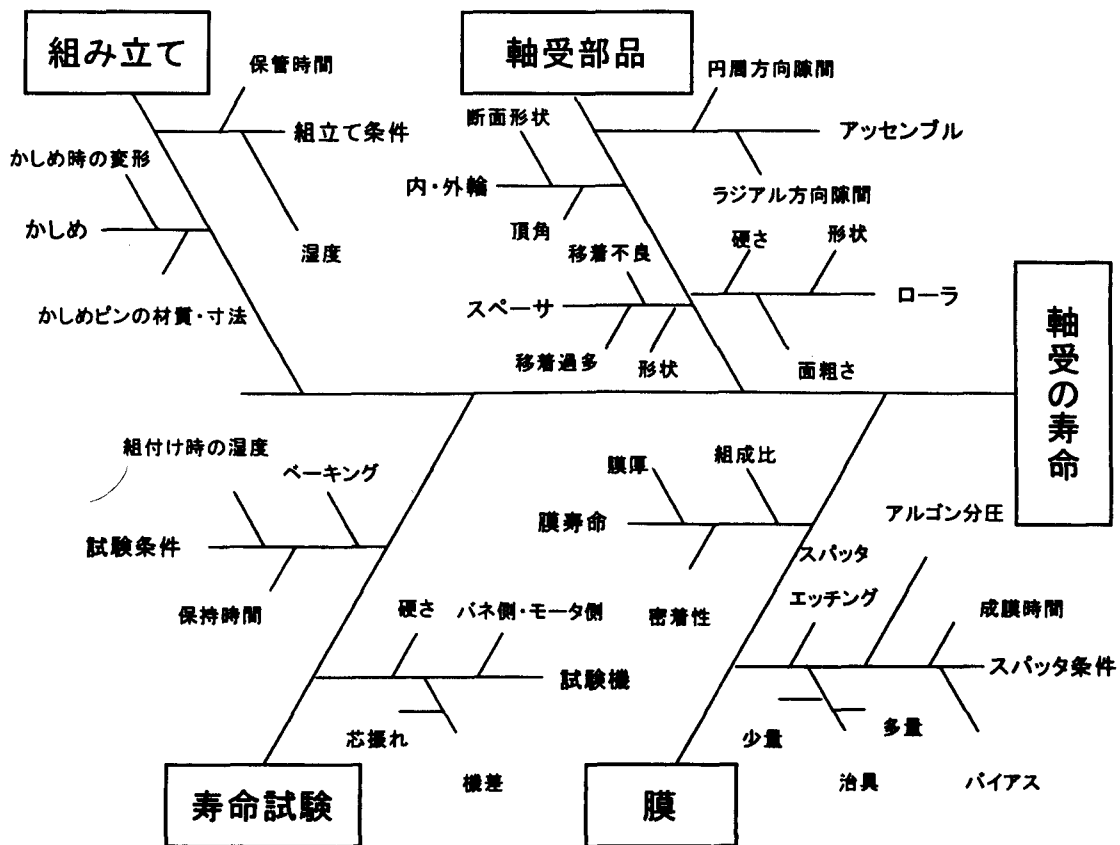


図 1.10 固体潤滑クロスローラ軸受の寿命に関する特性要因図



## 1.6 ころ軸受の技術課題

玉軸受ところ軸受の接触状態で次の3点が異なる。

- (1)玉軸受がほぼ純転がりて回転するのに対し、ころ軸受は滑り成分を多く含んで回転する。
- (2)玉軸受は内・外輪軌道面が若干傾いても特に問題はないが、ころ軸受は内・外輪軌道面が理想的な平行でないとき片当たりが生じる。
- (3)固体潤滑転がり軸受で生じる摩耗粉（または過剰な潤滑剤）の軌道面・転動体間のかみ込みロック<sup>(10)</sup>は、点接触の玉軸受より線接触のころ軸受の方が影響を受け易い。

よって、ころ軸受の寿命を安定化するには上記3点の改善が必要と考えられる。

(1)に関しては膜の寿命をある水準以上に安定化するしかない。(2)に関しては内・外輪軌道面の加工精度を向上させ部品品質を一定にするか、少々片当たりしても大丈夫なように膜の寿命をある水準以上で安定化させる必要がある。(3)に関しては摩耗粉が発生しないようにするか、発生した摩耗粉がかみ込み難い機構にする必要がある。根元的には前者の方法が望ましい。筆者の固体潤滑玉軸受開発の経験では、軸受が寿命に至った後の摩耗粉は、膜が無くなった玉が内・外輪軌道面との転がり運動により表面が荒れ、保持器を削り発生させているようである。よって摩耗粉が発生しないようにするには、膜の寿命をある水準以上で安定化させるか、保持器の材料を摩耗しないものにする必要がある。

膜の寿命をある水準以上で安定化させると、(1)~(3)のいずれも改善できることから二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命安定化がカギになると言える。

## 1.7 二硫化モリブデンの潤滑剤としての特徴

二硫化モリブデンの結晶構造を図 1.11 に示す。二硫化モリブデンは三角プリズム型<sup>(11)</sup>の六方晶系の結晶構造をしている。モリブデン原子の層を硫黄原子の層が挟んで dsp 混成軌道で共有結合する<sup>(12)</sup>ことにより MoS<sub>2</sub> の層が出来ている。隣の MoS<sub>2</sub> 層と硫黄層同士が対面するが、その硫黄層間が比較的離れており、しかも硫黄層間はファン・デル・ワールズ結合をしているので、この硫黄層間で剪断され易い。その結果、真空中では 0.02 という非常に小さな摩擦係数を示す。

一方、大気中の摩擦係数はそれより大きな値となる場合が多く、湿度が高くな

るほどその値は大きくなり、同時に寿命が低下する。この理由は、二硫化モリブデン結晶表面に吸着した水分子が、下地金属に対する付着力を強くすると同時に、結晶相互の付着力も強くするためと考えられている<sup>(13)</sup>。なお真空用ロボットであっても、大気湿度下での試運転や保管が避けられない。よって安定な膜を得るためには、大気湿度下での潤滑特性、および保管劣化の評価が必要となる。

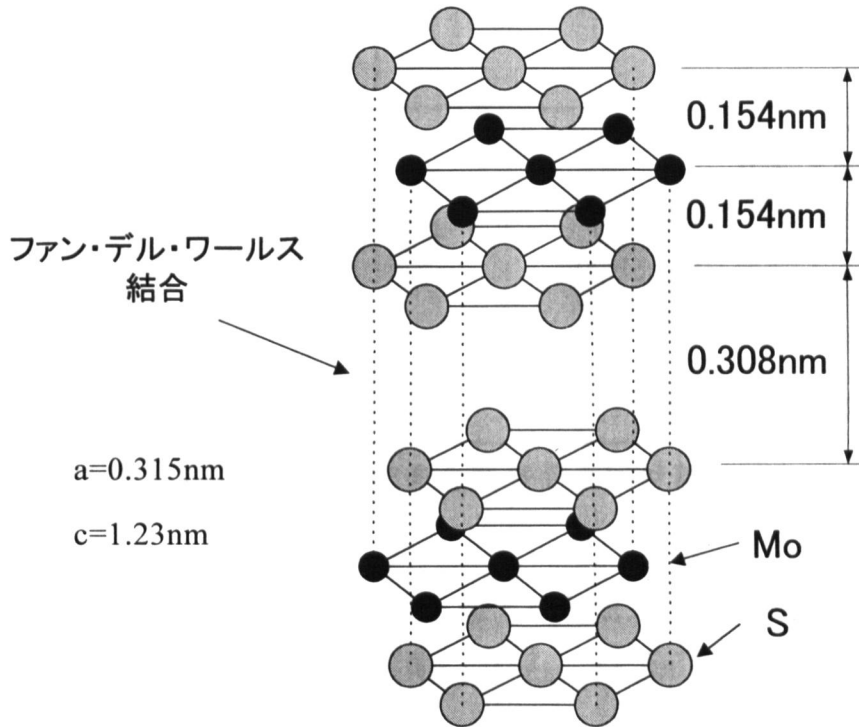


図 1.11 二硫化モリブデンの結晶構造

金属表面に対し二硫化モリブデン粉末を付着させた時の配向性については図 1.12 に示す二つのモデル<sup>(14,15)</sup>が示されている。二硫化モリブデンの結晶の底面(結晶面では (00·1) 面)の表面エネルギーは  $2.4 \text{ J/m}^2$  しかないのに対し、エッジ面(同じく (10·0) 面)の表面エネルギーは  $700 \text{ J/m}^2$  と約 30 倍大きい<sup>(15)</sup>。よって真空中で汚染されていない二硫化モリブデン粉末を金属表面に押しつければ、エッジ面が優先的に金属面に付着するはずである。しかし酸素や水蒸気などが存在する大気中ではエッジ面が吸着気体で飽和してしまい、金属表面との付着は底面との間で行われるようになる(図 1.12 の A)。このモデルは摩擦方向と二硫化モリブデンの結晶の底面が平行なので、摩擦係数を下げるのに都合の良い配列である。

一方、強い力で押しつけるとエッジ面の吸着膜が破断し、金属表面とエッジ面

が付着し、表層のみが金属表面に平行に配向するというモデルもある（図 1.12 の B）。A と B のいずれが真の姿なのかは分かっていない。しかし、摩擦することによって結晶が摩擦方向に底面が平行になるよう再配向することは分かっている。普通、二硫化モリブデン粉末を摩擦すると、摩擦係数が当初高い値を示すことがあっても直ぐに 0.1 以下に低下する。このことから、摩擦による結晶の再配向が裏付けられる。

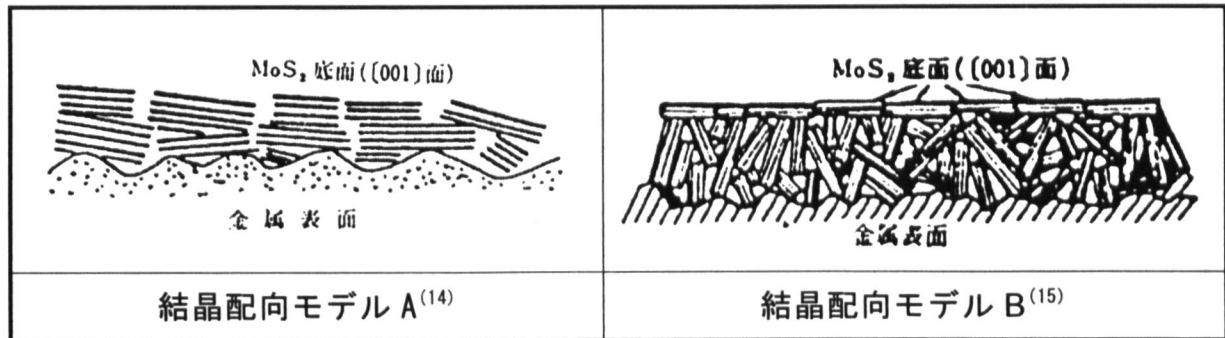


図 1.12 二硫化モリブデン粉末を金属表面上に付着させた時の結晶配向モデル

二硫化モリブデンの耐荷重能は、最大接触圧力で 2.8GPa<sup>(16)</sup>や、3.5GPa<sup>(17)</sup>など極めて高い値が報告されている。山上<sup>(17)</sup>は、シェル 4 球試験機で二硫化モリブデン粉末の耐荷重能を評価し、最大負荷の 10kN にしても摩擦抵抗が増加せず、耐荷重能を評価できず、試験後に試験球を観察すると塑性変形を起し（図 1.13）、4 個のボールの総重量は試験前と変わらないことを示した。この結果は、二硫化モリブデンの耐荷重能が AISIC52100 軸受鋼球の圧縮降伏点を超えていることを意味し、二硫化モリブデンの耐荷重能は 3.5GPa とみなされている。二硫化モリブデンの諸物性<sup>(18)</sup>を表 1.1 に示す。

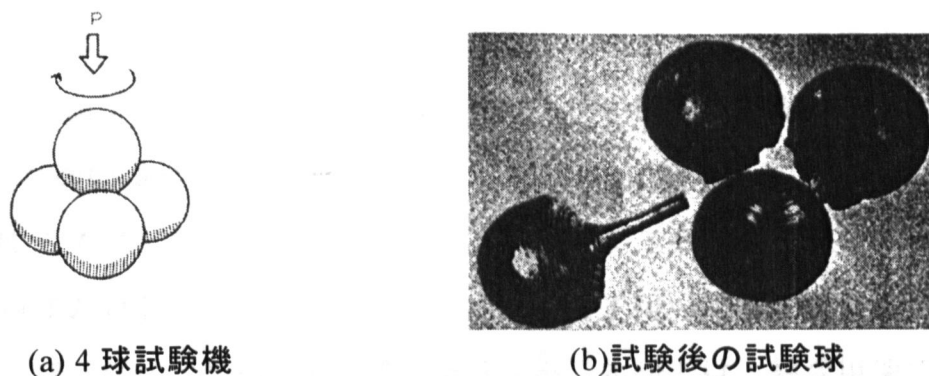


図 1.13 二硫化モリブデン粉末の耐荷重能の評価試験<sup>(17)</sup>

表 1.1 MoS<sub>2</sub>の物理・化学・機械的性質<sup>(18)</sup>

分子量	160.06
格子定数	a=0.315nm, c=1.23nm
色	銀灰色から黒
密度	4.9 g/cm <sup>3</sup>
硬さ	1~1.5 (モース) 60 (ヌーブ)
弾性係数	2.0×10 <sup>7</sup> Pa
ぬれ性	水に対して接触角 60 度
表面エネルギー	2.4 J/m <sup>2</sup> (底面) 700 J/m <sup>2</sup> (エッジ面)
比熱	15.19cal/ (mol・K)
融点	大気中：溶融せずに 350℃から徐々に MoO <sub>3</sub> に酸化する 真空中：溶融せずに 927℃で分解を始める
線膨張係数	1.9×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (底面, 300~1000K) 8.65×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (エッジ面, 300~1000K) 5.84×10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> (理論密度 95%のペレット, 300~810K)
酸との反応	王水, 熱硫酸, 熱硝酸以外には侵されない
水, 有機溶媒	溶解しない

二硫化モリブデンは 1.4 項で述べたとおり、転動体や軌道輪の軌道面に固体潤滑膜として被覆したり、樹脂や金属と混ぜて自己潤滑性複合材にし保持器を形成したりして軸受に使用されている。なお、二硫化モリブデンの固体潤滑膜は 2 種類に大別される。耐久性があり膜厚も 10μm 前後と比較的厚い被膜（いわゆる焼成膜）と、精密な隙間調整を必要とする転がり軸受などに適用される 1μm 以下の極薄膜（いわゆるスパッタ膜）である<sup>(19)</sup>。前者はポリアミドイミドなどの結合材を使って付着強度の向上を図っている。後者は結合材を用いず固体潤滑剤のみでできており、スパッタリング法により膜を形成する。本研究は、軸受用途であるため後者の膜を対象にしている。

## 1.8 スパッタリング法

被膜作製方法の内、工程中で液体を用いないドライプロセスとしては、スパッタリング法、イオンプレーティング法、真空蒸着法などがある。この中でスパッタリング法は、他の方法では成膜が困難な高融点物質あるいは化合物を成膜できるという特徴がある<sup>(20)</sup>。

スパッタリング法は、真空槽内に不活性ガス（よく使われるのはアルゴンガス）を入れて数 Pa の低圧力状態とし、続いてターゲットに高電圧を印可してグロー放電をおこし、イオン化したガスをターゲットに衝突させ、被膜の原料をターゲットより叩き出し、ターゲットに対面する基板に付着させる方法である。スパッタリング法には、放電を誘起する方法にしたがって高周波スパッタリング法と直流スパッタリング法とがある。両方式の違いは直流法がターゲットとして誘電性材料しか使用できないのに対して高周波法では不導体もターゲットに用いることが出来る点になる。ただし二硫化モリブデンのような半導体には両方式とも適用可能である<sup>(4)</sup>。主なスパッタ条件として①投入電力、②アルゴン分圧、③基板温度、④ターゲット・基板間距離（T・S 距離）、⑤スパッタエッチング（SPE）条件、⑤成膜時間などがある。宮川<sup>(21)</sup>はスパッタ条件に最適値が存在すると述べている。

## 1.9 二硫化モリブデンスパッタ膜のこれまでの研究

固体潤滑剤として代表的な二硫化モリブデンスパッタ膜に関しては多数の報告がある。これまでの研究の多くは図 1.14 に示すように (1)膜性状、(2) 潤滑特性、(3)スパッタ条件と膜性状の関係、(4)スパッタ条件と潤滑特性の関係の研究に分類できる。この分類に従いこれまでの研究内容を調査した結果、(5)膜性状と潤滑特性の関係については、ほとんど究明されていないことが分かった。本研究が目的とする寿命安定性については、(6)大気湿度下保管での安定性に関していくつかの報告があるが、どのような膜が寿命安定なのかの結論は出ていない。この結論を得るには、(5)膜性状と潤滑特性の関係を詳細に調べる必要がある。そのためには、任意の膜性状を得るスパッタ条件の確立が必要になり、過去の(3)スパッタ条件と膜性状の関係や、(4)スパッタ条件と潤滑特性の関係の研究が参考になると考えられる。そこで、以下の項では、(1)、(2)、(3)、(4)、(6)の順で、二硫化モリブデンスパッタ膜のこれまでの研究で明らかにされてきた内容を説明し、今後の研究の

進め方の指針を得る。

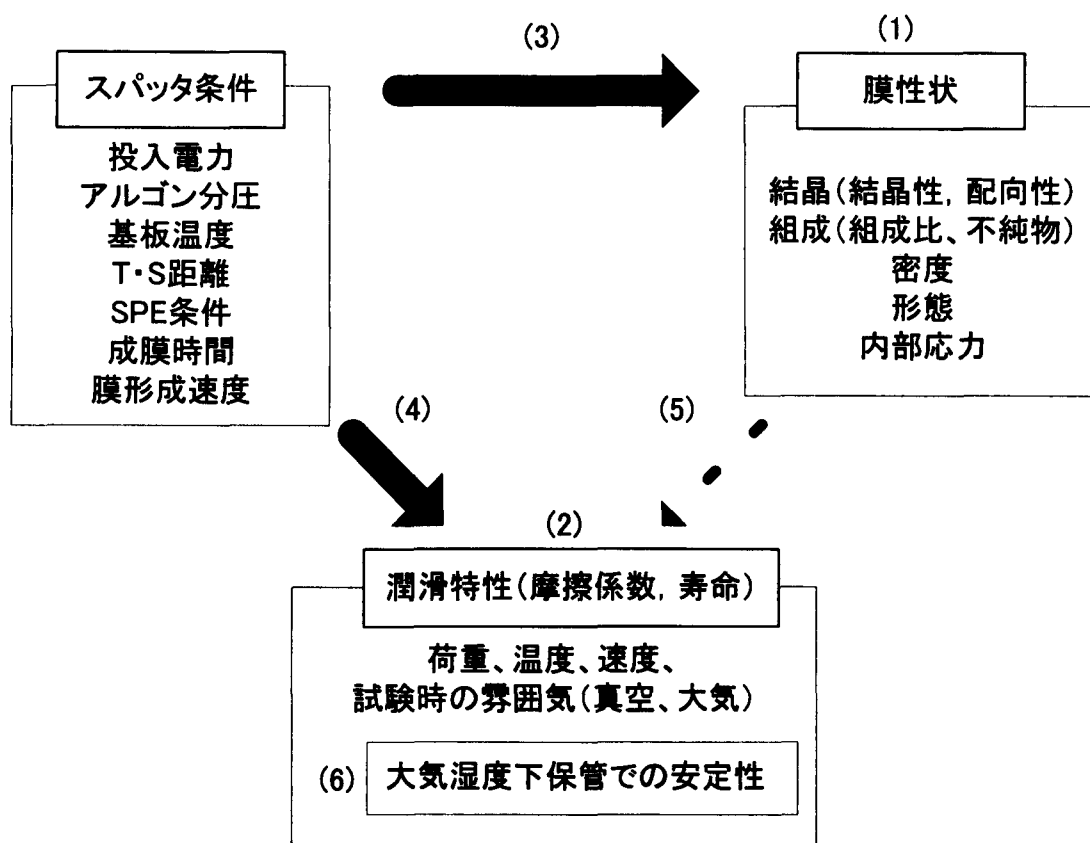


図 1.14 二硫化モリブデンスパッタ膜の研究のスタイル

### 1.9.1 膜性状

二硫化モリブデンスパッタ膜の初期の研究は、二硫化モリブデンをスパッタで膜にしてみても、二硫化モリブデン原石とどう異なるか、どんな膜性状のものが出来たかを調べることであった。

二硫化モリブデンスパッタ膜に関する最初の報告は、恐らく Pzrybyszewski と Spalvins<sup>(22)</sup>によるものである。彼らは、直流スパッタリング法により銅、銀、金、ベリリウム、ロジウム、およびパラジウム上に二硫化モリブデン膜を形成し、銅への二硫化モリブデンの付着性が悪いこと、銅以外の金属に付着させた二硫化モリブデン膜の潤滑特性が良好であることを明らかにした。その後 Spalvins<sup>(23)</sup>は、二硫化モリブデンスパッタ膜の組成を分光分析し、ターゲット材料とほぼ同じであることを明らかにした。また高周波スパッタリング法による二硫化モリブデンスパッタ膜が直流法による被膜と組成および粒径において変わらないこと、X線回折では非晶性を示し、潤滑特性も良いことを見出した<sup>(24)</sup>。さらに通常の表面処

理法では付着しにくい銅および青銅に二硫化モリブデンを付着させる方法として酸化膜をあらかじめ生成させておくことの良いことを発見した<sup>(25)</sup>。また、膜の一部が10 $\mu$ m程度の塊となる特異な形態<sup>(26)</sup>（佐賀県呼子名物のイカシューマイのような形態）になる場合があることや、膜が根本部分で折れるモデル<sup>(27)</sup>を示した。そして、尾根状であった膜の形態が、摩擦によって楕円状になることを示した<sup>(28)</sup>。

上述の非晶性という報告に疑問を感じた Lavik ら<sup>(29)</sup>は電子線回折で二硫化モリブデンスパッタ膜の結晶構造を調べた。その結果、膜は微結晶であり、その配向性は基板面に対しC軸が垂直である割合が70%で、平行である割合が30%であると見積もった。

Buck<sup>(30)</sup>は10万倍という高倍率で膜を表面からSEM観察し、膜はラメラ（層状）構造をしていることを明らかにし、膜厚を  $t$ 、単位面積当たりのラメラの数を  $N$  とすると  $t \times N = C$  (constant) となり、この  $C$  はアルゴン分圧または T·S 距離の増加と共に低下する、すなわち膜厚が厚くなるほどラメラは見られなくなるとした。また、膜厚測定用にマスクングで膜の段差を形成する際、マスクング材に近い箇所は陰効果で膜厚が薄くなること、膜の形態によって分類される Type I、Type II、アモルファス膜の3つの膜の密度がそれぞれ  $3.8 \pm 0.35 \text{g/cm}^3$ 、 $3.95 \pm 0.35 \text{g/cm}^3$ 、 $3.3 \pm 0.35 \text{g/cm}^3$ であることを示した<sup>(31)</sup>。さらに、成膜中に使う純アルゴンに100ppm以下のオーダーで不可避的に入ってしまう水分の影響について調べ<sup>(32)</sup>、成膜中の水分量で Type I、Type II、アモルファス膜が出来るとし<sup>(33)</sup>、Type I では (10·0) 面が優先配向しているが、Type II になると (00·2) 面が優先配向するとした<sup>(34)</sup>。

Fleischauer ら<sup>(35)</sup>は、MoS<sub>2</sub> 原石を層間で劈開した基板の上に形成した MoS<sub>2</sub> スパッタ膜は底面が基板面に平行に做ったと報告している。

Lince ら<sup>(36)</sup>は、MoS<sub>2</sub> 原石に比べ、作製した膜は (00·1) 面の格子面間隔が広がっているとした。

国内では、伊藤ら<sup>(37)</sup> が二硫化モリブデンスパッタ膜の結晶構造を XRD で、組成比を EPMA で調べている。その結果、膜は MoS<sub>2</sub> 原石と同じ六方晶系であるが、格子面間隔は MoS<sub>2</sub> 原石 ( $a=0.316\text{nm}$ ,  $c=1.23\text{nm}$ ) と若干異なり、 $a=0.304\text{nm}$ ,  $c=1.35\text{nm}$  であり、組成比は MoS<sub>1.6</sub> になっており、膜は (10·0) 面が基板面に平行に優先配向しているが、摩擦によって結晶回転し、(00·2) 面の優先配向に変化することを指摘した。

## 1.9.2 潤滑特性

### (1) 荷重の影響

Roberts<sup>(38)</sup>は硬い基板上に形成した MoS<sub>2</sub> スパッタ膜は摩擦係数が荷重の-1/3 乗で変化すると予測した。これは軟質金属系の固体潤滑膜の潤滑機構<sup>(39)</sup>を基本にしているが、Miyoshi<sup>(40)</sup>は MoS<sub>2</sub> スパッタ膜もその傾向があることを実験データで示した。

### (2) 温度の影響

宮川ら<sup>(41)</sup>は、SKH 鋼材に被覆した MoS<sub>2</sub> スパッタ膜を真空中にて高温（180, 240, 330, 500℃）でベーキング後に滑り試験し、50℃ベーキング品と比較し、ベーキング温度を高くするにつれ寿命は短くなるという結果を得た。MoS<sub>2</sub>が真空中では酸化しないため高温まで潤滑可能であると言われてきたことと相反している。宮川はこれを S が抜けるためであると推測している。

### (3) 速度の影響

西村ら<sup>(42)</sup>は、窒素、空気、10<sup>-8</sup>Pa 台真空の 3 種の雰囲気中で速度の影響を調べ、雰囲気が空気の場合、寿命は速度によって複雑に変化するという結果を示し、この理由を相手材、基材、二硫化モリブデンの酸化の影響が複雑に絡み合うためと推測した。

### (4) 試験時雰囲気の影響

Matsumoto ら<sup>(43)</sup>は、空気中の湿度を 0~80%RH の範囲で変えて、ピンオンディスクで試験した結果、湿度が 0%RH に比べ、10%RH のときは寿命が 1 桁短くなることを示した。

その後、Matsumoto ら<sup>(44)</sup>は、RF スパッタ、RF-m スパッタ、ECR スパッタの 3 種類のスパッタ膜を空気と窒素ガス中でピンオンディスク試験した。その結果、いずれのスパッタ膜も 20%RH より高い湿度では空気中の寿命の方が窒素中の寿命より長い、20%RH 以下になると逆転し窒素中の寿命が長くなると述べている。

Suzuki<sup>(45)</sup>は、空気、窒素、酸素と水の雰囲気圧力を変えたときの二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命を調べ、空気と酸素雰囲気では 10<sup>2</sup>~10<sup>3</sup> Pa で寿命が数倍



延びるが、水の場合には 10Pa の時の寿命が最長で、30%RH 空気では  $10^3$ Pa の寿命が最長であることを示している。

### 1.9.3 スパッタ条件と膜性状の関係

スパッタ条件と膜性状（結晶性・結晶配向性・組成比・密度・形態）の関係も検討されている。

#### (1) 結晶性

被膜成長に及ぼす基板温度の影響を調べた Spalvins<sup>(46,47)</sup>は、基板温度  $7^{\circ}\text{C}$  以上において被膜は結晶性の電子回折像を示すが、 $-195^{\circ}\text{C}$  では非晶性となり<sup>(46)</sup>、被膜の摩擦係数も 0.4 という高い値に上昇する<sup>(47)</sup>と述べている（図 1.15）。

また、Lince ら<sup>(36)</sup>は、成膜後に  $200\sim 500^{\circ}\text{C}$  でベーキングすると結晶性が高まることを示した。

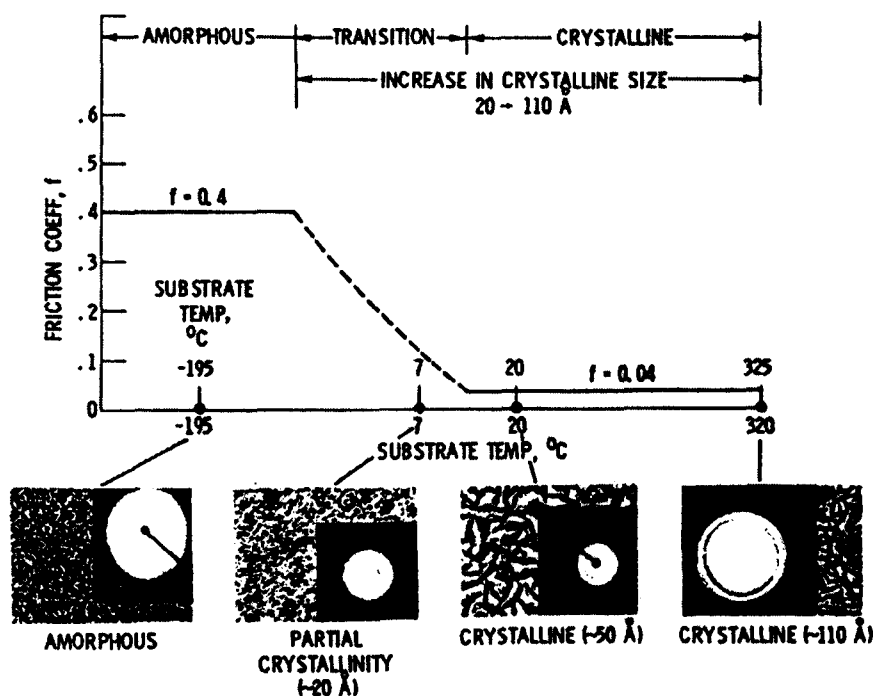


図 1.15 二硫化モリブデンスパッタ膜の結晶性に及ぼす基板温度の影響<sup>(47)</sup>

#### (2) 結晶配向性

和田ら<sup>(48)</sup>は試作した膜に  $(10 \cdot 1)$  面、 $(00 \cdot 8)$  面、 $(10 \cdot 8)$  面の 3 つの回折線が観察され、このうち  $(10 \cdot 1)$  面が優先配向していると述べている。さらに、投入電力とアルゴン分圧を変えてこの回折強度を調べ、投入電力の増加に従い  $(10 \cdot 1)$  面と  $(10 \cdot 8)$  面の回折強度が増加する、 $(00 \cdot 8)$  面の回折強度は投入

電力 200W までは増加しそれ以降飽和する, アルゴン分圧は 20mTorr 時に 3 面とも回折強度が最大になる, ことなどを明らかにした (図 1.16).

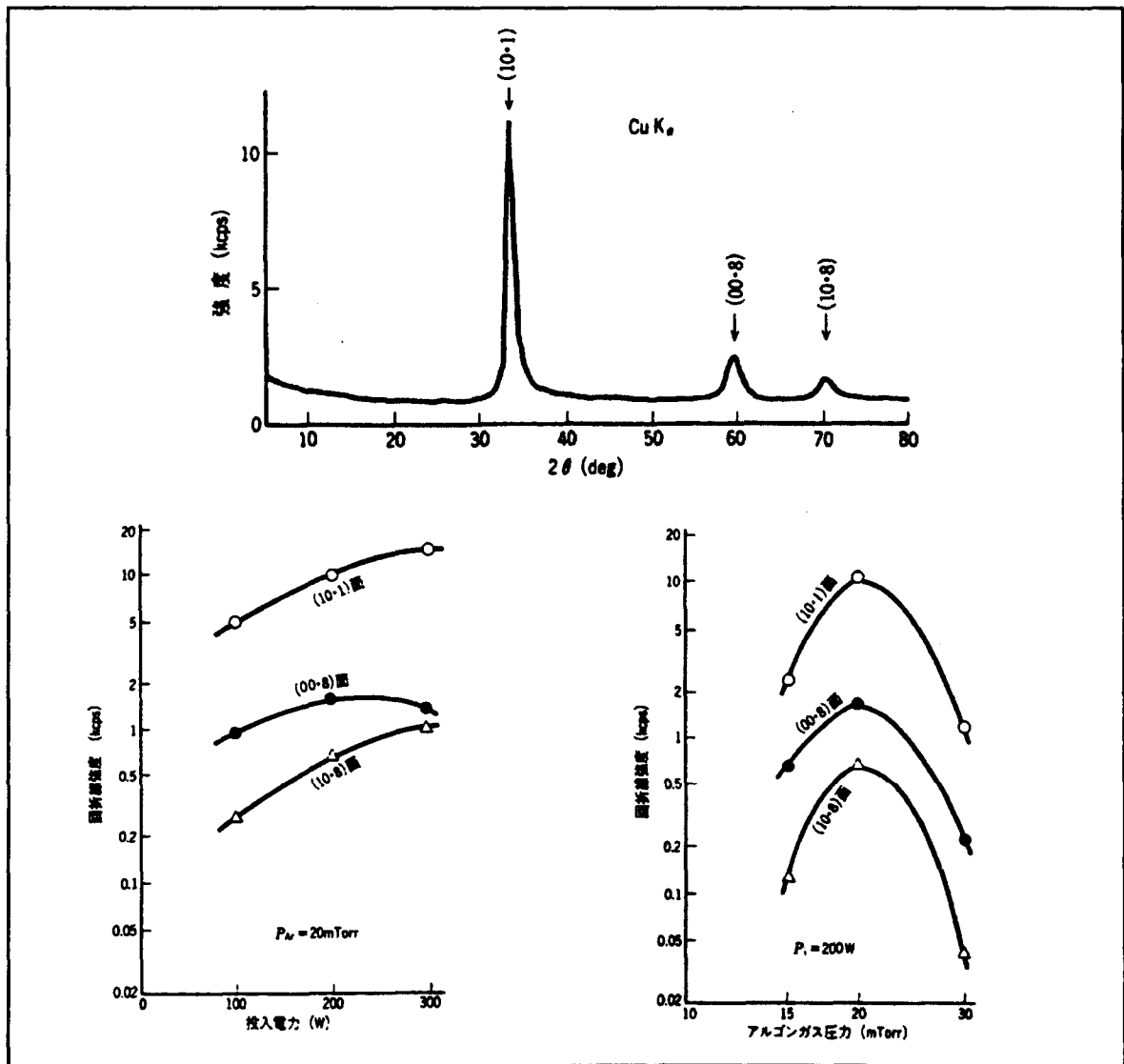


図 1.16 二硫化モリブデンスパッタ膜の結晶配向性に及ぼす  
投入電力とアルゴン分圧の影響<sup>(48)</sup>

### (3)組成比 S/Mo

Spalvins<sup>(49)</sup>はバイアス電圧を上げて付着した被膜は摩擦係数が上昇することを見出し (図 1.17(a)), その原因を膜中の硫黄減少によるものであるとした。

Steinman ら<sup>(50)</sup>は投入電力は組成比に影響を与えず, アルゴン分圧が 20mTorr 時に最大の組成比になることを示した (図 1.17(b)(c)).

Roberts<sup>(51)</sup>は膜形成速度 100~700 Å/min の範囲で膜を形成し, 膜形成速度が 400 Å/min 付近で組成比 S/Mo が 2.2 程度と最大になることを明らかにした。また,

S/Mo>2 の硫黄過剰の状態では摩擦係数が 0.01, S/Mo=1.7 の硫黄不足の状態では摩擦係数が 0.02 と、組成比と摩擦係数の関係を示した (図 1.17(d)).

Miyoshi<sup>(52)</sup>は T・S 距離 (ターゲット・基板間距離) を 0~140mm の範囲で膜を形成した結果, ①T・S 距離が 30~80mm の間では S/Mo は 1.7 程度で一定であるが, ②T・S 距離が 30mm 以下になると S/Mo は大きくなり, その最大値は NASA グレン研究所の研究では S/Mo は 2.3, ヨーロッパの研究所では S/Mo は 5.5 になり, ③T・S 距離が 80mm を越えると S/Mo が 0 付近まで小さくなるとした (図 1.17(e)).

Aubert ら<sup>(53)</sup>は, Mo ターゲットと H<sub>2</sub>S ガスによる反応性スパッタリングを実施し, H<sub>2</sub>S のフローレートを変えて組成比との関係を調べた. その結果, ①組成比 (S/Mo) が 1.2 より小さいとアモルファスになる, ②組成比 (S/Mo) が 1.4~1.8 の時, 底面が基板面に平行に優先配向し, 微結晶で, ヌーブ硬さが 3000~6000MPa になり, 摩擦係数が 0.025 程度と最小値をとる, ③組成比 (S/Mo) が 1.9 より大の時, 結晶配向は底面が基板面に垂直になり, 摩擦係数は 0.05 程度になる, ことを明らかにした.

上述の研究成果<sup>(49~53)</sup>から, 組成比 S/Mo は, ①負のバイアス電圧, ②アルゴン分圧, ③膜形成速度, ④T・S 距離に影響されることが分かる.

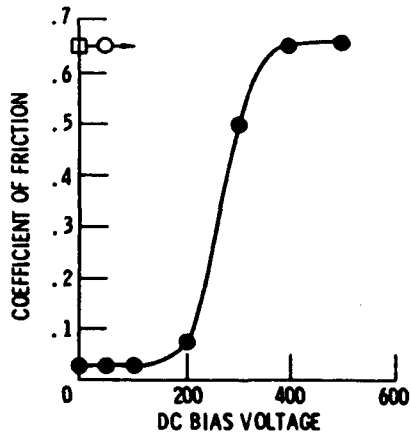
#### (4)密度

Steinmann ら<sup>(50)</sup>は密度に及ぼす投入電力とアルゴン分圧の影響を調べ, 密度を増加させるには電力を高くするか, アルゴン分圧を低くすると良いことを示している (図 1.18).

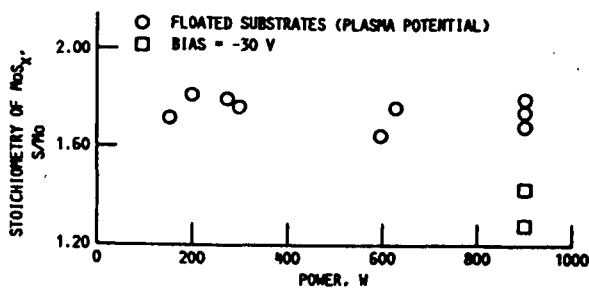
Fleischauer ら<sup>(54)</sup>はスパッタ装置の種類を DC, RF, RF マグネトロンと変えて膜を作製し密度を測定し, 密度は 0.77g/cm<sup>3</sup>~4.07g/cm<sup>3</sup> と装置によって変わるが, 最も高密度になったのは RF マグネトロンスパッタ装置であったと述べている.

#### (5)形態

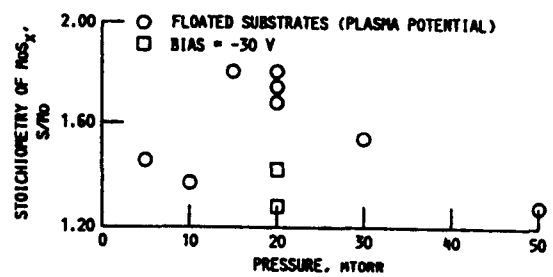
形態については, 基板の温度を変えたときの Spalvins<sup>(55)</sup>の報告や, Hilton ら<sup>(56)</sup>の報告を含め, 様々な研究者が観察結果を示し, Thornton<sup>(57)</sup>のモデル (二硫化モリブデンではないが, 銅, アルミ, チタンなどをターゲットに, アルゴン分圧と



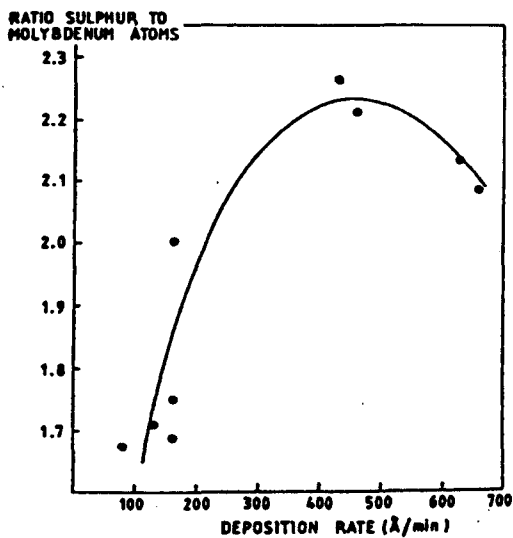
(a) バイアス電圧の影響<sup>(49)</sup>



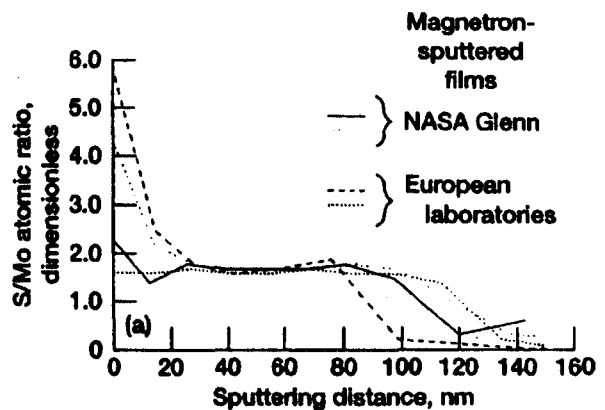
(b) 投入電力の影響<sup>(50)</sup>



(c) アルゴン分圧の影響<sup>(50)</sup>



(d) 膜形成速度の影響<sup>(51)</sup>



(e) T・S 距離の影響<sup>(52)</sup>

図 1.17 二硫化モリブデンスパッタ膜の組成比 (S/Mo) に及ぼす各種スパッタ条件の影響<sup>(49~52)</sup>

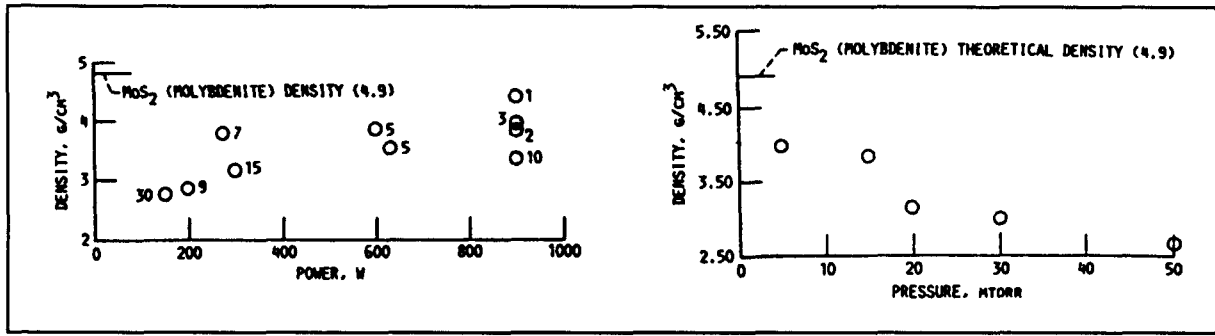


図 1.18 二硫化モリブデンスパッタ膜の密度に及ぼす  
投入電力とアルゴン分圧の影響<sup>(50)</sup>

基板温度を変えて作製したスパッタ膜の形態をまとめたモデル（図 1.19）と比較している。しかし膜の形態はどうしても定性的なデータにしか成り得ない。その中でも比較的、体系的に調べた例が和田ら<sup>(48)</sup>の報告である。和田らは投入電力を 3 水準、アルゴン分圧を 3 水準の 2 元配置実験を行い、以下の結果を得ている。  
①投入電力が 100W の時は膜断面が繊維状で緻密な構造であるが、200W になると柱状構造で基板に対し垂直に成長し、300W になると柱状体の直径が大きくなり、粗な構造に変化する。この変化は膜表面にも現れ、投入電力の増加に伴い膜表面の凸凹が増加する。②アルゴン分圧 15mTorr では緻密構造が形成されるが 30mTorr では粗な構造に変化する（図 1.20）。

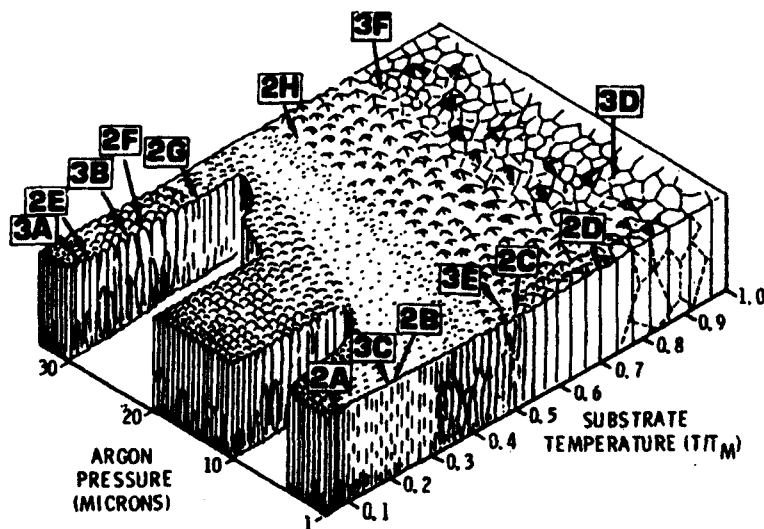


図 1.19 スパッタ膜の形態に関する Thornton<sup>(57)</sup>モデル

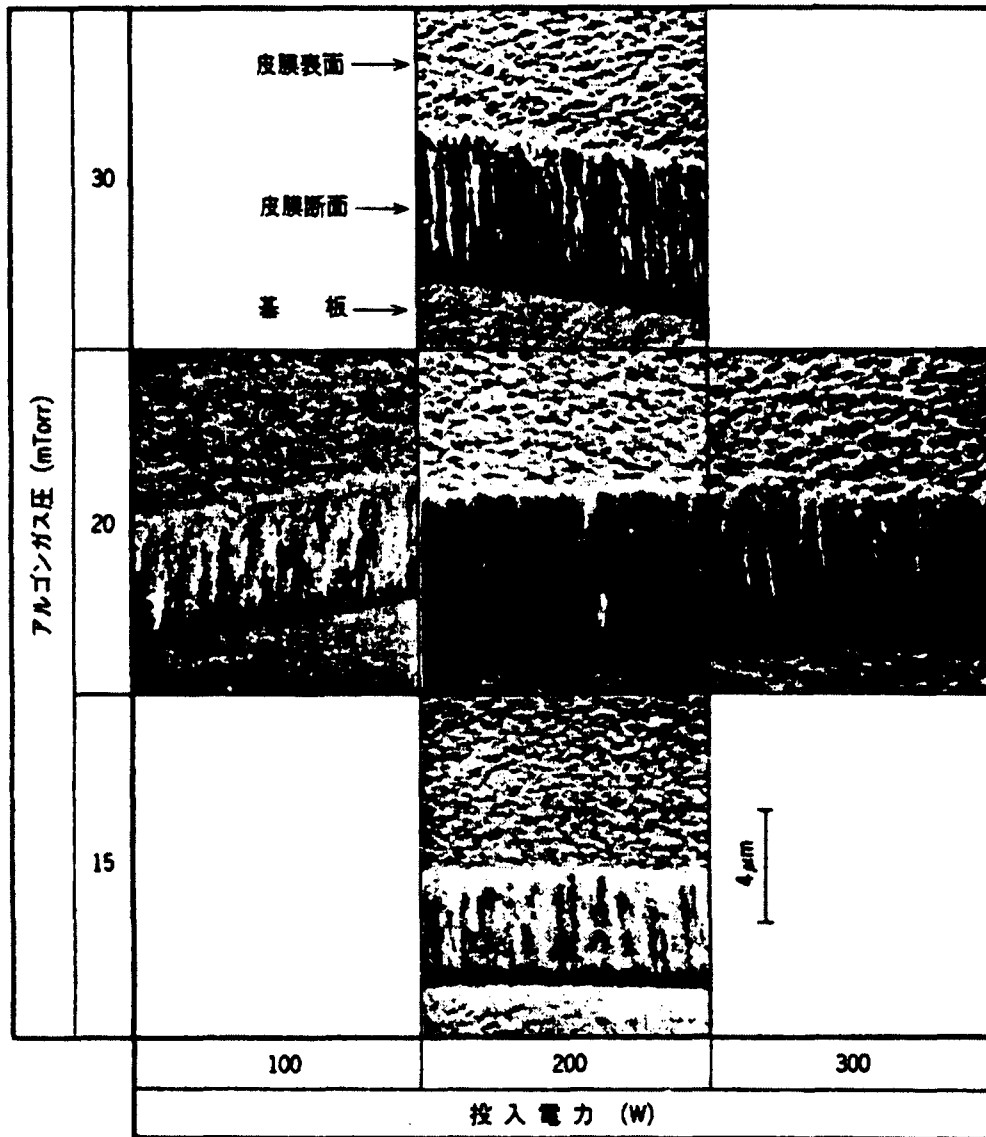


図 1.20 二硫化モリブデンスパッタ膜の形態に及ぼす  
投入電力とアルゴン分圧の影響<sup>(48)</sup>

#### (6)内部応力

二硫化モリブデンスパッタ膜の内部応力に関する報告は見あたらなかったが、Mo 金属をスパッタで形成した時の内部応力を Thornton<sup>(58)</sup>が調べている。Thornton はアルゴン分圧が 0.1~0.5Pa 程度と低いときは Mo 薄膜の内部応力は 2GPa 程度の圧縮を示すが、アルゴン分圧の増加と共に圧縮応力は減り、アルゴン分圧 0.7Pa 時に残留応力は 0 になり、0.9Pa 時には 0.5Gpa 程度の引っ張りに転じると報告している。

## (7)その他（付着力）

Hilton ら<sup>(59)</sup>は洗浄の効果について、洗浄時間を変えた基板上に作製した膜に対し、ロックウェルCスケール圧子を押し込み、圧痕周辺部の膜の剥がれを評価するという手法で、洗浄時間を長くすると膜の剥がれが少なくなることを示した。

これまでに分かっているスパッタ条件と膜性状の関係を表 1.2 にまとめる。投入電力とアルゴン分圧が種々の膜性状に影響を与えることが分かる。

表 1.2 これまでの研究で既に明らかにされている膜性状を変えるスパッタ条件

膜性状	スパッタ条件
結晶性	基板温度
結晶配向性	投入電力, アルゴン分圧
組成比 S/Mo	バイアス電圧, アルゴン分圧, 膜形成速度, T・S 距離
密度	投入電力, アルゴン分圧
形態	投入電力, アルゴン分圧
(内部応力)	アルゴン分圧

### 1.9.4 スパッタ条件と潤滑特性の関係

本節では、スパッタ条件と潤滑特性（特に膜寿命）の関係に関する従来の研究について展望する。

#### (1)投入電力とアルゴン分圧

投入電力・アルゴン分圧と寿命の関係については Roberts<sup>(51)</sup>が、摩耗率の関係については和田ら<sup>(48)</sup>が研究している。Roberts<sup>(51)</sup>は投入電力を 300~900W, アルゴン分圧を 0.7~2.7Pa の範囲で変えて寿命を調べ、投入電力, アルゴン分圧共に高いほど寿命が延びると報告している（図 1.21(a)）。一方、和田ら<sup>(48)</sup>は投入電力を 100~300W, アルゴン分圧を 2.0~4.0Pa の範囲で変えて寿命を調べ、投入電力, アルゴン分圧共に低いほど寿命が延びる（摩耗率が下がる）と報告している（図 1.21(b)）。すなわち、投入電力・アルゴン分圧共に Roberts と和田らの報告は相反している。

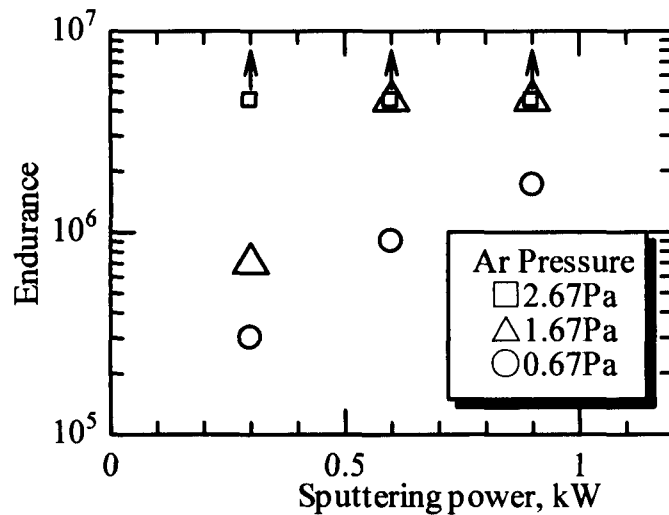


図 1.21(a) 二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす  
投入電力とアルゴン分圧の影響<sup>(51)</sup>

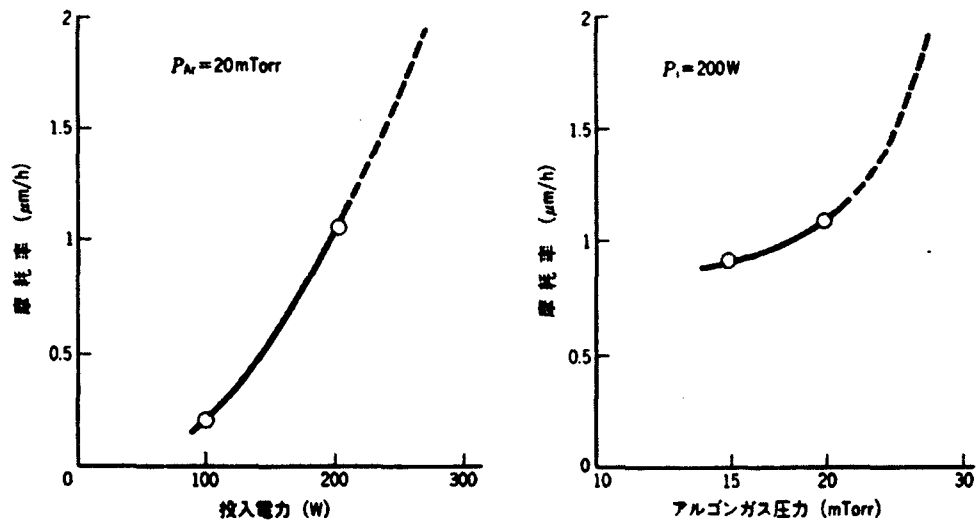


図 1.21(b) 二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす  
投入電力とアルゴン分圧の影響<sup>(48)</sup>

## (2) 基板温度

西村ら<sup>(60)</sup>は寿命を長くするという観点から最適スパッタ条件を調べ、長寿命化のポイントは基板温度を低くすることであると報告している(図 1.22 二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす基板温度の影響<sup>(60)</sup>)。基板温度が高くなると膜の構造が疎になることを SEM 観察によって調べ、寿命低下の原因は密度が低くなるためと推測した。しかし、低くし過ぎると結露や経済性の問題などが生じ



るので温度の下限値はあり、50°C程度が最適であると述べている。

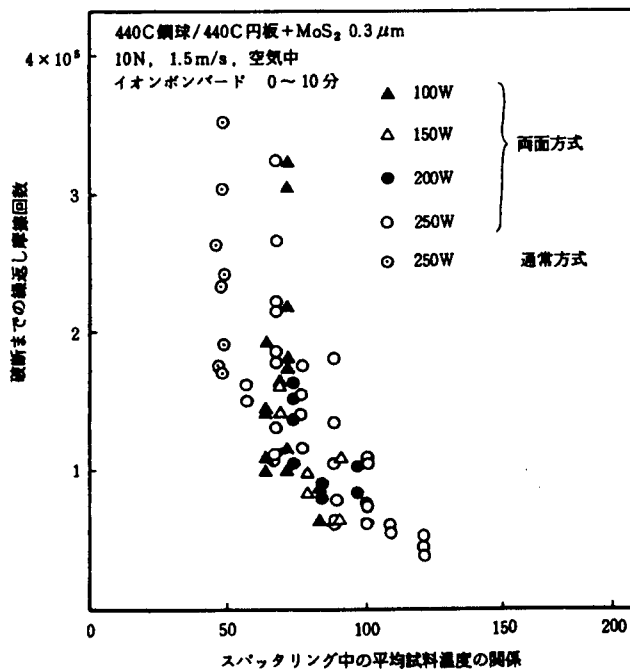


図 1.22 二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす基板温度の影響<sup>(60)</sup>

### (3) 成膜時間

成膜時間が変われば膜厚が変わり、必然的に寿命に影響する(図 1.23)。Menoud ら<sup>(61)</sup>は 0.2~1.5 $\mu\text{m}$  の膜厚範囲で寿命は一定であると報告している。しかし、Muller ら<sup>(62)</sup>は 0.2~4.0 $\mu\text{m}$  の膜厚範囲で寿命は膜厚に対し指数関数的に増加し、Miyoshi<sup>(63)</sup>は 0.1~8.0 $\mu\text{m}$  の膜厚範囲で寿命は膜厚に対しべき関数的に増加すると述べている。一方、西村ら<sup>(60)</sup>は膜厚の増加と共に寿命が延びるが 1.0~1.5 $\mu\text{m}$  を最長寿命として、それ以上膜厚を厚くしても寿命は逆に低下すると報告している。Spalvins<sup>(64)</sup>は、膜は 0.2 $\mu\text{m}$  程度の等軸晶とその上部の柱状晶からなるが、摩擦によって結合力の弱い柱状晶で膜が破壊し、0.2 $\mu\text{m}$  の等軸晶のみが潤滑に寄与する。精密な転がり軸受においては摩耗粉は有害なので、最適膜厚は 0.2 $\mu\text{m}$  であると述べている(図 1.24)。

すなわち、膜厚と寿命の関係については報告者によって相反している。

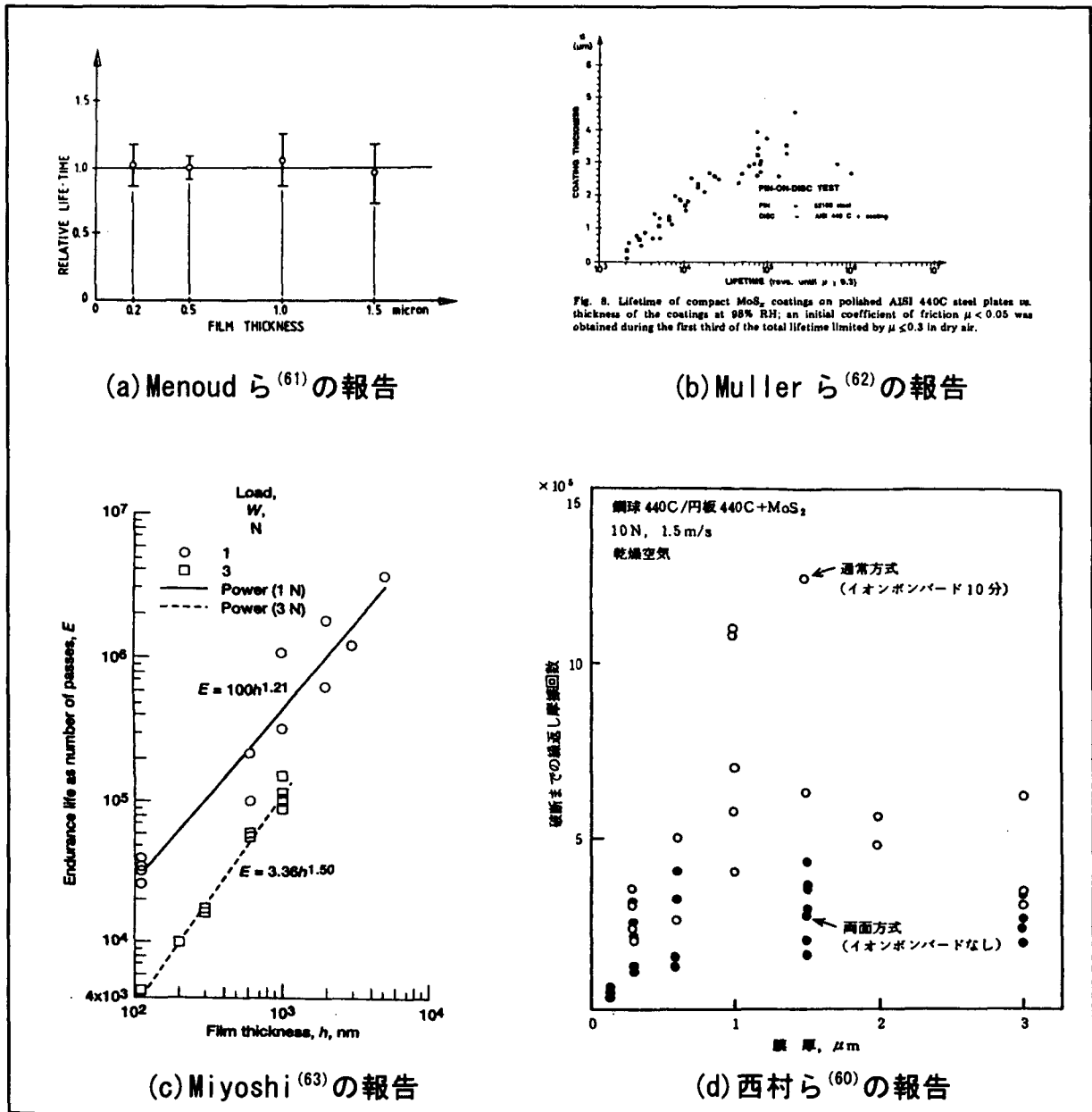


図 1.23 二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす膜厚の影響<sup>(60~63)</sup>

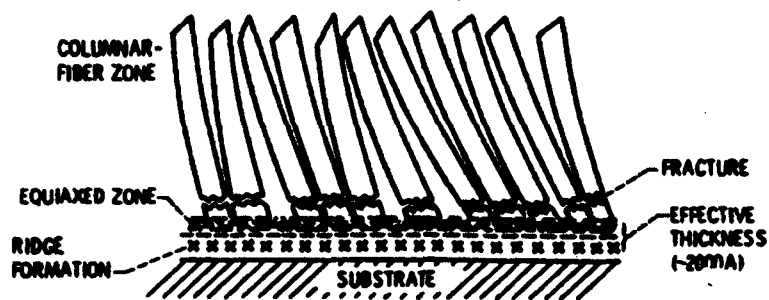


図 1.24 Spalvins が提唱する二硫化モリブデンスパッタ膜の損傷機構<sup>(64)</sup>

#### (4)スパッタエッチングの条件

斉藤ら<sup>(65)</sup>はスパッタエッチングの時間を 20, 60, 180 分の 3 水準で変えて寿命を調べ、20 分より 60 分の方が寿命が数倍延び、60 分と 180 分では寿命差が無かったと報告している。渡辺ら<sup>(66)</sup>もスパッタエッチングの電力密度が高いほど寿命が長いことを示している。一方、西村ら<sup>(52)</sup>はスパッタエッチングをやりすぎると基板温度が上昇し寿命が逆に低下するため、時間にして 10 分程度が最適であると述べている。

スパッタエッチングの最適条件については報告者によって一定ではない。

#### (5)その他

鈴木<sup>(67)</sup>は二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に関して矛盾したデータが報告されていることに疑問を持ち、5 機関の協力の元に、6 種のスパッタ装置で作製した二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命を比較した。その結果、①二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命は装置が変わると変わる、②装置が同じなら寿命のばらつきが小さいことを明らかにした。また、Lansdown<sup>(68)</sup>は、最適なスパッタ条件は研究者によってかなり異なると述べている。

以上、潤滑特性に影響を与えるスパッタ条件として、投入電力、アルゴン分圧、基板温度、成膜時間、スパッタエッチング条件について展望した。その結果、基板温度以外のスパッタ条件は報告者によって相反していることが判明した。すなわち、スパッタ条件は個々のスパッタ装置固有のものである割合が大きく、スパッタ条件と潤滑特性の関係を調べても普遍的な法則とは成りづらいと考えるべきである。

表 1.2 より種々の膜性状を変えることができるスパッタ条件は投入電力とアルゴン分圧であった。基板温度の上昇が寿命低下を招くという報告<sup>(60)</sup>に従えば、投入電力は基板温度を変化させるので、基板温度を変化させずに種々の膜性状を得ることができるスパッタ条件としてはアルゴン分圧しかないことになる。

#### 1.9.5 大気湿度下での安定性

Fleischauer らは、2 つのベンダーから購入したターゲットを用いて作製した二

硫化モリブデンスパッタ膜を，TEM 観察から得られた形態によりランダムに配向している TYPE I の膜と，底面が基板面に平行に配向している TYPE II の膜とに分類し，TYPE II の膜が湿度環境下で安定していることを示している<sup>(69)</sup> (図 1.25)．また，TYPE II の膜に近づけるためには，基板温度を常温にして成膜することが必要であることを示し，MoO<sub>3</sub> を 30%程度含む膜の寿命が長いことを明らかにした<sup>(70)</sup>．さらに，基板温度を常温で作製した膜を 85%RH の湿度で保管すれば，MoS<sub>2</sub> : 75%，MoO<sub>3</sub> : 25%となり寿命が長くなることを実証して，その理由を相手材への移着量の多さで説明した<sup>(71)</sup>．

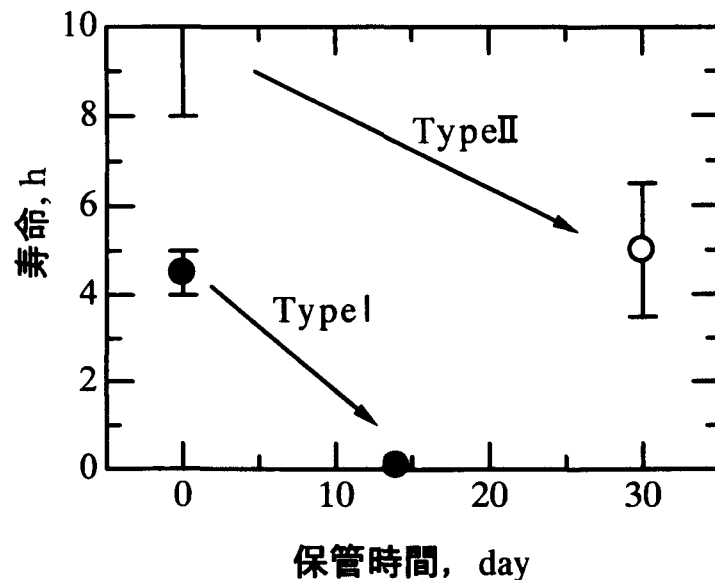


図 1.25 二硫化モリブデンスパッタ膜の大気湿度下での保管による寿命変化  
(保管時の湿度：98～100%RH)

岩木ら<sup>(72)</sup>は，25℃，40%RH の湿度環境では寿命が低下すること，25℃，80%RH で 1 ヶ月保管の寿命も同様に低下するが，3 ヶ月保管すると寿命は逆に延び，膜の最表面が MoS<sub>2</sub> から MoO<sub>3</sub> へ酸化していることから，寿命延長の原因が微量酸素の影響にあるとした。

また，清水ら<sup>(73)</sup>もスパッタ終了後，大気開放の前に膜を酸素雰囲気にある時間曝す等，種々の方法で膜を酸化させる実験を実施して，寿命が延びる場合と短くなる場合があり，極微量の酸素が寿命に影響するとしている。

上述の大気湿度下での安定性に関する報告からは，Fleischauer の言う TYPE II

の膜が安定しているようであるが、保管することによって  $\text{MoS}_2$  の一部が  $\text{MoO}_3$  に変化するとも言っており矛盾を感じる。どのような膜が安定かについては未だ解明されていないのが実情と言える。

しかし、大気湿度下の水分子や、成膜中の微量酸素の影響で二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命が変化するという事は、膜の寿命に酸化、すなわち腐食が関係していると考えられる。膜の局部腐食として最も生じ易い隙間腐食という観点から考えると、隙間となる空隙部が少ない密度の高い膜が、腐食が起りにくく安定であることが期待される。

### 1.10 研究の目的

本研究の目的は、半導体製造用の真空用ロボットに用いる固体潤滑クロスローラ軸受を開発することである。そのためのカギとなる二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命安定化条件を明らかにする。

固体潤滑剤として一般的な二硫化モリブデンスパッタ膜には既に多数の報告があることを 1.9 節で説明した。その結果、スパッタ条件の中でアルゴン分圧が多くの膜性状（結晶配向性、組成比、密度、形態、内部応力）に影響を与えることが判明した。しかし、得られた膜と寿命との関係についての統一的な見解は明らかにされていない。

そこで本研究では、アルゴン分圧と膜性状の関係を明らかにして、任意の膜性状を得るスパッタ条件を把握し、膜性状（特に密度）と寿命の関係について保管劣化や膜厚の影響を開発した装置で実験的に究明することによって、二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命安定をもたらす支配要因を解明する。最後にその効果を実機相当の軸受寿命試験機で確認する。

### 1.11 論文の構成

第 1 章は序論であり、本研究の意義と目的および内容について述べた。特に、二硫化モリブデンスパッタ膜に関する従来の研究を詳細に検討し、任意の膜性状を得るにはスパッタ条件の中でアルゴン分圧を変化させることが最も適することを明らかにした。

第 2 章では、均一な膜をローラの全面に被覆する手法を開発するとともに、ア

ルゴン分圧と膜性状の関係を調べ、アルゴン分圧を変えることによって二硫化モリブデンスパッタ膜の密度、結晶配向性、内部応力、組成が変わることを明らかにした。

第3章では、従来の寿命試験機の問題点を指摘し、その問題点を解決するために新型潤滑特性測定装置を開発し、本研究における寿命評価法の推進基盤を確立した。

第4章では、二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす湿度の影響を、30%RH 大気湿度下で保管する時間（保管時間）と寿命の関係を調べ把握した。すなわち、二硫化モリブデンスパッタ膜の密度を 2.6, 2.8, 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の4水準に設定した場合、2.8g/cm<sup>3</sup> 以下の膜被膜ローラの膜寿命は短時間の保管で低下すること、3.7g/cm<sup>3</sup> の膜寿命は2週間の保管では寿命低下しないこと、4.3g/cm<sup>3</sup> の膜寿命は保管による一時的な増加現象があることを示し、3.7g/cm<sup>3</sup> の膜が大気湿度下での保管劣化に対し最も安定であるとの結論を得た。

第5章では、各種膜厚の二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命に及ぼす密度・結晶配向性の影響を明らかにした。すなわち、密度 3.7g/cm<sup>3</sup> 未満の膜は、基板面に対しC軸が垂直またはやや斜めに弱く配向しており、寿命は被膜の摩耗に支配され、膜厚の増大とともに寿命は増加する。一方、3.7g/cm<sup>3</sup> 以上の膜は、基板面に対しC軸が垂直またはやや斜めに強く配向しており、膜寿命は剥離に支配されるため膜厚に依存しない。つまり、膜寿命が安定であることを指摘した。

第6章では、第5章の結果を機械工学の立場から理解し、被膜設計に使用できるように、湿度を変えて摩擦力を変化させ膜寿命との関係を求めた。その結果、寿命が摩擦力によって規定される領域と、摩擦力に無関係で一義的に規定できない領域があることを見出した。また、前者の膜寿命は剥離、後者は摩耗によって支配されることを明らかにした。すなわち、膜寿命が剥離によって規定される密度の高い膜は、寿命が膜厚に依存しないため寿命予測が可能であり、安定な膜と見なされることを指摘した。

第7章では、前章までの研究結果を踏まえ、大気湿度下での保管劣化に対して安定で膜厚を変えても膜寿命が変化しがたい密度 3.7g/cm<sup>3</sup> 膜で作製されたクロスローラ軸受を用いて、実使用に向けての真空中軸受寿命試験を実施した。この際、湿度の影響等を考慮して実際の軸受に必要なスペーサの影響、軸受の試験機取り

付けから試験スタートまでの真空中での保持時間の影響について調べた。その結果、基礎研究で得られた最適二硫化モリブデンスパッタ膜は、実機使用に充分耐えられ、新規に提案したスペーサ構造と組合せると、市場要求から定めた寿命を凌駕することを実証した。

第8章は総括であり、本研究の成果を要約し、今後の課題について言及した。

## 参考文献

- (1)善甫英治・佐藤忍・野林繁美・野口忠隆・龍政彦, 8 インチウエハ真空搬送システム, 技報安川電機, Vol.62, No.2 (1998) 67-73.
- (2)大嶋昭男, クロスローラベアリングの予圧が剛性および寿命に与える影響, KOYO Engineering Journal, No.13(1988), 11-15.
- (3)監修:松永正久, 編集:津谷祐子, 固体潤滑ハンドブック, (1978) ,9, 幸書房.
- (4)西村允・野坂正隆・鈴木峰男・関勝美・宮川行雄, 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究, 航空宇宙技術研究所報告 TR-903, (1986).
- (5)例えば, 安川コントロール(株)カタログ, Z-CO-19 (1993).
- (6)安川コントロール(株)カタログ, KA-CO-19 (1996).
- (7)山住修司・平野祐輔・今井輝昭, 真空中における潤滑特性—すべり摩擦・摩耗特性—, 安川電機, 52-1 (1988), 55-62.
- (8)西村允, 真空中における潤滑技術, 真空, 42-9(1999), 791-796.
- (9)西村允, 宇宙環境における固体潤滑薄膜のトライボ特性, 表面技術, 51-2(2000), 55-59.
- (10)西村允, 固体潤滑ころがり軸受の現状, 潤滑, 32-5 (1987), 361-366.
- (11)千代田博宜・山本敏也, 固体潤滑剤の最近の動向, 日石レビュー, 31-2 (1989) ,51-61.
- (12)監修:松永正久, 編集:津谷祐子, 固体潤滑ハンドブック, (1978) ,213, 幸書房.
- (13)R. Holinsky, ASLEP roc. Intl. Conf. on Solid Lub. (1971) .
- (14)西村允, 固体潤滑概論(3), 機械の研究, 37-3 (1985), 447-452.

- (15) Brundnyi, A. I. and Karmadonov, A. F., Structure of Molybdenum Disulphide Lubricant Film, *Wear*, 33(1975), 243-249.
- (16) 木村監修, トライボロジーデータブック, (1991), 111, (株) テクノシステム.
- (17) 山上貞信, MoS<sub>2</sub> 被膜によるチェンのメンテナンス, 月刊トライボロジー, 9 (1990), 56-60.
- (18) 日本トライボロジー学会, トライボロジーハンドブック, (2001), 732-733, 養賢堂.
- (19) 西村允, 真空中での駆動とトライボロジー, 月刊トライボロジスト, 8 (2000), 38-40.
- (20) 西村允, スパッタリングによる改質, 潤滑, 31-8 (1986), 573-578.
- (21) 宮川行雄・弘田雄吾・吉川英昭, 二硫化モリブデンの最適スパッタリング条件, トライボロジスト, 38-1 (1993), 46-53.
- (22) Przybyszewski, J. S. and Spalvins, T., Friction and Contact Resistance During Sliding in Vacuum of Some Low-Resistivity Metals Lubricated with Sputtered Molybdenum Disulfide Films, NASA TN D-5349, (1969).
- (23) Spalvins, T., Deposition of MoS<sub>2</sub> Films by Physical Sputtering and Their Lubrication Properties in Vacuum, ASLE Trans., 12-1(1969), 36-43.
- (24) Spalvins, T., Lubrication with Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, ASLE Trans., 14-4(1972), 267-274.
- (25) Spalvins, T., Influence of Various Surface Pretreatments on Adherence of Sputtered Molybdenum Disulfide to Silver, Gold, Copper, and Bronze, NASA TN D-7169, (1973).
- (26) Spalvins, T., Morphological Growth of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, ASLE Trans., 19-4, (1976), 329-334.
- (27) Spalvins, T., Morphological and Frictional Behavior of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, Thin Solid Films, 96(1982), 17-24.
- (28) Spalvins, T., Characteristic Morphological and Frictional Changes in Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, Proc. 2nd Int. Conf. on Solid Lubrication, (1984), 201-207.



- (29)Lavik, M.T. and Campbell, M.E., Evidence of Crystal Structure in Some Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, ASLE Trans., 15(1972), 233-234.
- (30)Buck, V., Morphological Properties of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, Wear, 91(1983), 281-288.
- (31)Buck, V., Structure and Density of Sputtered MoS<sub>2</sub>-Films, Vacuum, 36(1986), 89-94.
- (32)Buck, V., A Neglected Parameter(Water Contamination) in Sputtering of MoS<sub>2</sub> Films, Thin Solid Films, 139(1986), 157-168.
- (33)Buck, V., Preparation and Properties of Different Types of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, Wear, 114(1987), 263-274.
- (34)Buck, V., Lattice Parameters of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, Thin Solid Films, 198(1991), 157-167.
- (35)Fleischauer, P. D. and Tolentino, L. U., Structural Studies of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films by Angle-Resolved Photoelectron Spectroscopy, Proc. 3rd Intl. Conf. on Solid Lubrication, ASLE SP14, (1984), 223-229.
- (36)Lince, J. R. and Fleischauer, P. D., Crystallinity of RF-Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, J. Mater. Res., 2-6 (1987), 827-838.
- (37)伊藤忠義・多賀康訓・中島耕一, 欠陥構造を持つ二硫化モリブデンスパッタ膜の摩擦による構造変化, 潤滑, 20-5 (1975), 355-359.
- (38)Roberts, E. W., Ultralow Friction Films of MoS<sub>2</sub> For Space Applications, Thin Solid Films, 181(1989), 461-473.
- (39)著者: Bowden & Tabor, 訳者: 曾田載宗, 固体の摩擦と潤滑, 第4版(1992), 100, 丸善.
- (40)Miyoshi, K., Solid Lubrication Fundamentals and Applications, (2001), 275-285, Mercel Dekker.
- (41)宮川行雄・吉川英昭, MoS<sub>2</sub>スパッタ膜の真空中の高温摩擦摩耗特性, トライボロジー会議予稿集, 東京 (1990), 57-60.
- (42)西村允・鈴木峰男・宮川行雄, 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデンスパッタ膜の潤滑特性に関する研究(第3報), 潤滑, 31-10(1986), 721-728.
- (43)Matsumoto, K. and Suzuki, M., Influence of Oxygen and Water Vapor in Operating

- Environment on Wear Life of an MoS<sub>2</sub> Film, Proceedings of the International Tribology Conference, Yokohama(1995), 1165-1169.
- (44)Matsumoto, K. and Suzuki, M., Tribological Performance of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films in Various Environment –Influence of Oxygen Concentration, Water Vapor and Gas Species-, Proceedings of the 8th European Space Mechanisums and Tribology Symposium, ESA SP-438, (1999), 43-48.
- (45)Suzuki, M., Tribological Performance of a Sputtered MoS<sub>2</sub> Film in Air, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O Environments at Pressures from 10<sup>-5</sup> Pa to 10<sup>5</sup>Pa, Journal of the Society of Tribologists and Lubrication Engineers, January(2001), 23-29.
- (46)Spalvins, T., Structure of Sputtered Molybdenum Disulfide Films at Various Substrate Temperature, ASLE Trans., 17-1, (1974), 1-7
- (47)Spalvins, T., Sputtering Technology in Solid Film Lubrication, Proc. 2nd. Int. Conf. on Solid Lubrication, ASLE(1978),109-117.
- (48)和田哲義・山下信樹・松井昭彦・佐木邦夫, 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン固体潤滑膜の作製と特性評価, 三菱重工技報, 25-3 (1988), 215-218.
- (49)Spalvins, T., Tribological Properties of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films in Relation to Film Morphology, Thin Solid Films, 73(1980), 291-297.
- (50)Steinmann, P. A. and Spalvins, T., Influence of the Deposition Conditions on Radifrequency Magnetron Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, NASA-TP-2994(1990).
- (51)Roberts, E. W., Towards an Optimised Sputtered MoS<sub>2</sub> Lubricant Film, NASA CP-2423(1986),103-119.
- (52)Miyoshi, K., Solid Lubrication Fundamentals and Applications, (2001), 273, Mercel Dekker.
- (53)Aubert, A., Nabot, J., Ernoult, J. and Renaux, Ph., Preperation and Properties of MoS<sub>2</sub> Films Grown by D.C. Magnetron Sputtering, Surface and Coating Technology, 41(1990), 127-134.
- (54)Fleischauer, P. D., Hilton, M. R. and Bauer, R., Effects of Microstructure and Adhesion on Performance of Sputter-Deposited MoS<sub>2</sub> Solid Luvricant Coatings,

- Mechanics of Coatings Tribology Series 17(Leed-Lyon16), (1990), 121-128, ELSEVER.
- (55)Spalvins, T., Structure of Molybdenum Disulfide Films Sputtered on Substrates at Various Temperature, NASA TN D-7170(1973).
- (56)Hilton, M. R. and Fleischauer, P. D., Structural Studies of Sputter-Deposited MoS<sub>2</sub> Solid Lubricant Films, Space Systems Division Air Force Systems Command, SD-TR-89-58, (1989).
- (57)Thornton, J.A., Influence of Apparatus Geometry and Deposition Conditions on the Structure and Topography of Thick Sputtered Coatings, J. Vac. Sci. Technol., 11-4(1974), 666-670.
- (58)Thornton, J.A., Internal Stresses in Metallic Films Deposited by Cylindrical Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 64(1979), 111-119.
- (59)Hilton, M. R., Bauer, R., Didsiulis, S. V. and Fleiscahuer, P. D., The Effect of Hydrochloric Acid Pretreatments on 440C Steel Surface Composition and the Endurance of Sputter-Deposited MoS<sub>2</sub> Solid Lubricant Films, Thin Solid Films, 201(1991), 49-58.
- (60)西村允・野坂正隆・鈴木峰男・宮川行雄, 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究(第1報) —通常方式および両面方式による被膜の潤滑特性の比較—, 潤滑, 30-9(1985), 671-678.
- (61)Menoud, C., Kocher, H. and Hintermann, H. E., Morphology and Life-Time Investigations of Dry-Lubricating MoS<sub>2</sub> Films Deposited by RF-Sputtering, I PAT'85, 277-282.
- (62)Muller, C., Menoud, C. and Hintermann, H. E., Thick Compact MoS<sub>2</sub> Coatings, Surface and Coatings Technology, 36(1988), 351-359.
- (63)Miyoshi, K., Solid Lubrication Fundamentals and Applications, (2001), 283-285, Mercel Dekker.
- (64)Spalvins, T., A Review of Recent Advances in Solid Film Lubrication, J. Vac. Sci. Technol., (1987), 212-219.
- (65)斉藤剛・越塚允欣, トライボロジー会議予稿集(盛岡 1992-10), 137.

- (66)渡辺克也・山田博・折野孝男, 二硫化モリブデン膜の成膜条件と耐久性, トライボロジー会議予稿集 (北九州 1996-10) , 274-275.
- (67)鈴木峰男, 種々のスパッタ装置で成膜した MoS<sub>2</sub> 被膜の寿命, トライボロジー会議予稿集, 北九州 (1996), 279-280.
- (68)Lansdown, A.R., Molybdenum Disulphide Lubrication, (1999), 156, ELSEVIER.
- (69)Fleischauer, P. D., Effect of Crystallite Orientation on Environmental Stability and Lubrication Properties of Sputtered MoS<sub>2</sub> Thin Films, ASLE Trans., 27-1 (1983), 82-88.
- (70)Fleischauer, P. D. and Bauer, R., The Influence of Surface Chemistry on MoS<sub>2</sub> Transfer Film Formation, ASLE Preprint, No.86-AM-5G-2, (1986), 1-7.
- (71)Fleischauer, P. D. and Bauer, R., Chemical and Structural Effect on the Lubrication Properties of Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, Tribology Trans., 31-2(1987), 239-250.
- (72)岩木雅宣・小原新吾・今川吉郎, 真空用固体潤滑剤のトライボロジー特性に与える保管環境の影響, トライボロジー会議予稿集, 高松 (1990), 133-134.
- (73)清水聡・鈴木峰男, MoS<sub>2</sub> スパッタ膜の表面を酸化させた時のトライボロジー特性, トライボロジー会議予稿集, 東京 (2002), 201-202.

## 第2章 スパッタ条件と膜性状の関係

### 2.1 緒言

代表的なスパッタ条件として、①ターゲット・基板間距離 (TS 距離)、②投入電力、③アルゴン分圧、④基板温度、⑤成膜時間、⑥スパッタエッチングの条件などがある。1.9 節で述べたとおり、②投入電力と③アルゴン分圧の二つが種々の膜性状に影響を与え、④基板温度の上昇は寿命低下を招くことが既に明らかになっている。②投入電力を変えると④基板温度が変化する。そこで本章では取り上げるスパッタ条件として、基板温度を変化させずに種々の膜性状に影響を与える③アルゴン分圧を選択し、膜性状との関係を調べた。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 膜の作製方法

##### 2.2.1.1 基板

基板の材質・形状、および使用用途を表 2.1 に示す。密度・内部応力測定用として SUS430 薄板を用いた。本来なら真空用の軸受用部品として多く使われる SUS440C を選定するべきであるが、十分な変形量が得られる SUS440C 薄板の入手が困難であったため、内部応力計測の必要上から、線膨張係数、縦弾性係数、およびポアソン比がほぼ SUS440C と同じである SUS430 を用いた。結晶配向・組成分析、表面・断面観察用として市販のソーダライムガラスを用いた。硬さ測定は JIS 通りに熱処理した SUS440C ディスクを用いた。

潤滑特性測定用ローラとしては軸受用部品のころを使用した。ローラの形状を図 2.1 に示す。ローラはエッチプレッシャを減少させる目的でピア樽型にクラウニングしたローラを用いた。平坦部は 2.2mm で、その外側がクラウニング部である。クラウニング深さはクラウニング開始点から 0.5mm のポイントで約 5 $\mu$ m である。また r 部の曲率半径は約 0.3mm である。

以後、r 部を境に、クラウニング部と平坦部の曲面を円筒面、その直交する面を端面と便宜的に呼ぶことにする (r 部は円筒面と端面のどちらにも含まれない)。

表 2.1 基板の材質・形状, および使用用途

材質・形状	使用用途
SUS430 薄板 9.5 × 3.5 × 0.05t	密度・内部応力測定用
ソーダライムガラス 76 × 26 × 1t	結晶配向・組成分析 表面・断面観察用
SUS440C ディスク φ20 × 3.5 (Ra = 0.01 μm, HRC > 58)	硬さ測定用
SUS440C ローラ φ4 × 3.85 (Ra = 0.03 μm, HRC > 58)	潤滑特性測定用

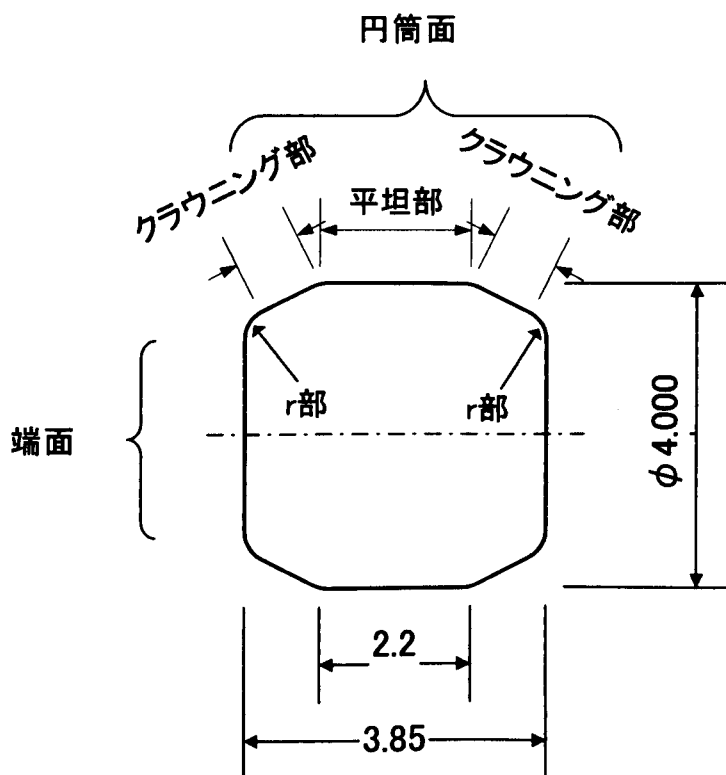


図 2.1 ローラの形状

### 2.2.1.2 基板の洗浄

膜作製の前処理として, これらの基板の洗浄を行った。洗浄手順を表 2.2 に示す。洗浄工程は西村ら<sup>(1,2)</sup>の方法を参考にし, アルカリ洗浄を採用した。固体潤滑

玉軸受の場合には、この方法を用いることによって寿命が延長することが確認されている<sup>(3)</sup>。アルカリ洗浄は、材料の表面に塗布されている Ba スルホネート系添加剤含有の防錆油を除去するために行う。従って、アルカリ洗浄は防錆処理されている試料（SUS440C ローラとボール）のみに適用した。各洗浄液の入ったステンレスピーカの中に試料を浸し、超音波洗浄を行った。超音波洗浄の時間は、工程⑥のアルコール洗浄工程のみを3分間とし、その他の洗浄工程は5分とした。試料洗浄後は100℃に保持したオープンで20分以上放置し、表面の水分やアルコールを蒸発させた。

表 2.2 基板の洗浄手順

工程	洗浄液名	洗浄方法	効果
①	中性洗浄液 FM10 (純水で10倍に希釈)	超音波洗浄 5分	脱脂
②	中性洗浄液 FM10 (純水で10倍に希釈)	超音波洗浄 5分	脱脂
③	アルカリ洗浄剤サニターF (純水で濃度5%にして使用)	超音波洗浄 5分	脱脂 Baの除去
④	純水	そのまますぐ	試料に付着した 洗浄液の除去
⑤	純水	そのまますぐ	試料に付着した 洗浄液の除去
⑥	イソプロピルアルコール EL級 (99.5%)	超音波洗浄 3分	水置換

### 2.2.1.3 実験装置

二硫化モリブデン膜の作製には、マグネトロン式高周波スパッタ装置を用いた。膜作製条件を表 2.3 に、スパッタ装置の概要を図 2.2 に示す。投入電力、ターゲット・基板間距離 (T・S 距離)、スパッタ時間が一定で、アルゴン分圧のみを 1.7 ~ 10Pa に変化させた。また、均一な膜をローラ円筒面に形成するため、ローラを

転がしながら成膜した。ローラの回転イメージを図 2.3 に示す。この治具はスパッタ装置の基板ホルダ回転機構に連動して回転する回転円盤と回転しない固定円盤で構成され、回転円盤にスリットを設け、スリットの中にローラを配置し、回転円盤を回転させることでスリットの垂直壁面でローラを押しつけて転がす。1つのスリットにローラ6個とボール7個を、ローラとボールを交互にセットし、ローラのr部まで膜が充分付着するように考慮した。

ローラ以外の基板は回転円盤の上に置き、すべて同一円周上に配置し、ターゲットの中心真下を通過するようにした。

スパッタに用いるマスクは、膜厚分布が均一となるように作製した。本研究で用いたスパッタ装置はターゲットのエロージョン領域がリング状である。そのため、細いリング状蒸発源の場合に用いる真空蒸着の次式<sup>(4)</sup>によって膜厚分布を計算したのち、膜厚が均一になるようにマスク形状を決定した。

$$R = \frac{1 + \left(\frac{s}{h}\right)^2 + \left(\frac{a}{h}\right)^2}{\pi h^2 \left[ \left\{ 1 - \left(\frac{s}{h}\right)^2 + \left(\frac{a}{h}\right)^2 \right\}^2 + 4 \left(\frac{s}{h}\right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.1)$$

ここで  $R$  : 基板入射速度比,  $s$  : 回転中心からの距離,  $h$  : TS 距離  
 $a$  : ターゲットエロージョン半径 ( $s, h, a$  の位置関係は図 2.4 を参照)

表 2.3 膜作製の条件

項目	条件
ターゲット	MoS <sub>2</sub> 成形体 (純度 > 99%)
投入電力	100W
ターゲット-基板間距離 (TS 距離)	50mm
スパッタ時間	7h
基板ホルダ回転速度	2min <sup>-1</sup>
アルゴン分圧	1.7~10Pa



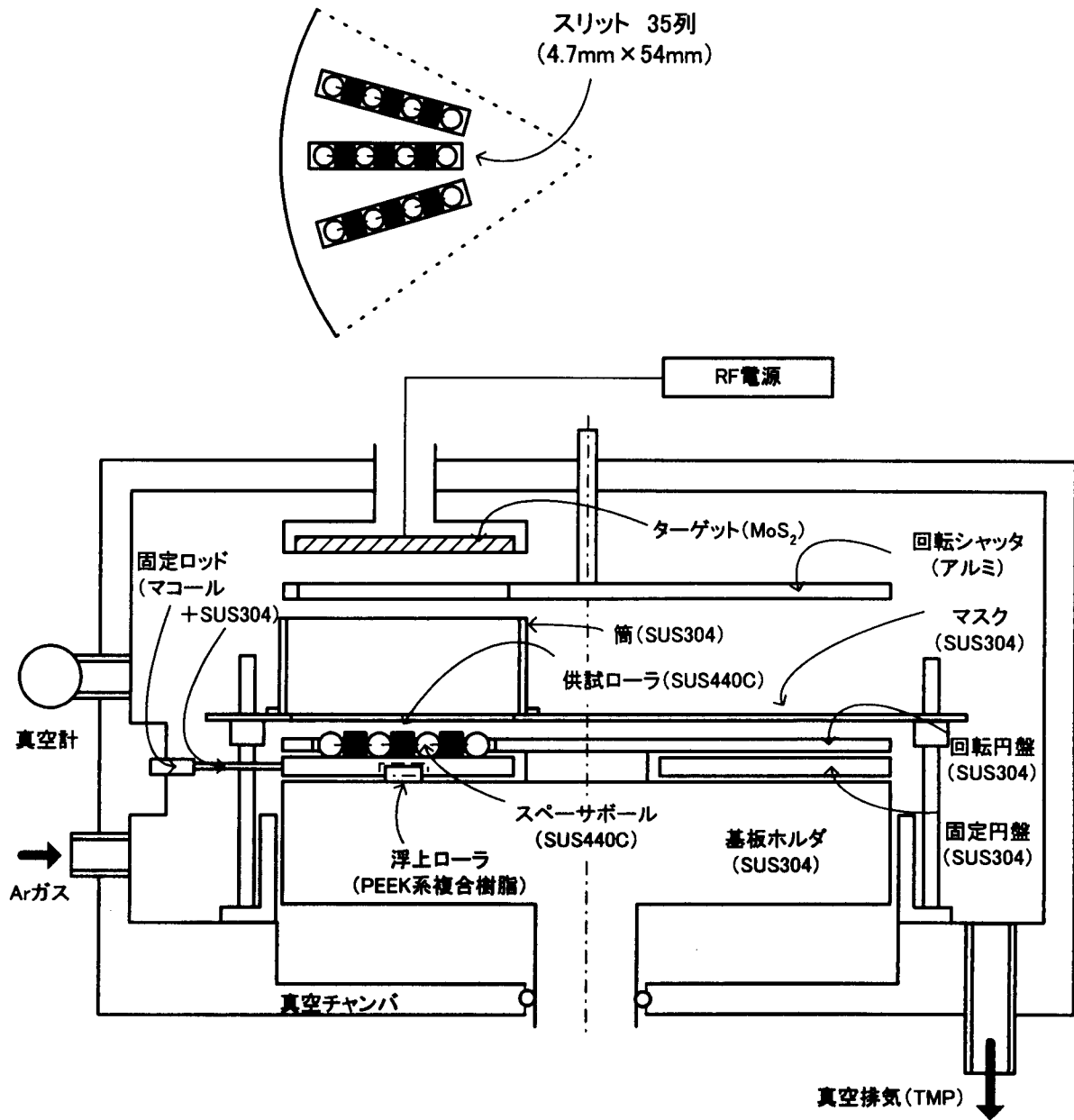


図 2.2 スパッタ装置の概要

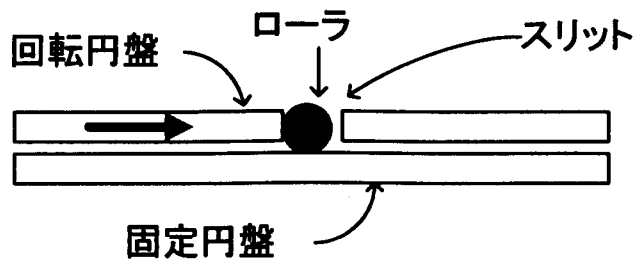


図 2.3 ローラ回転のイメージ

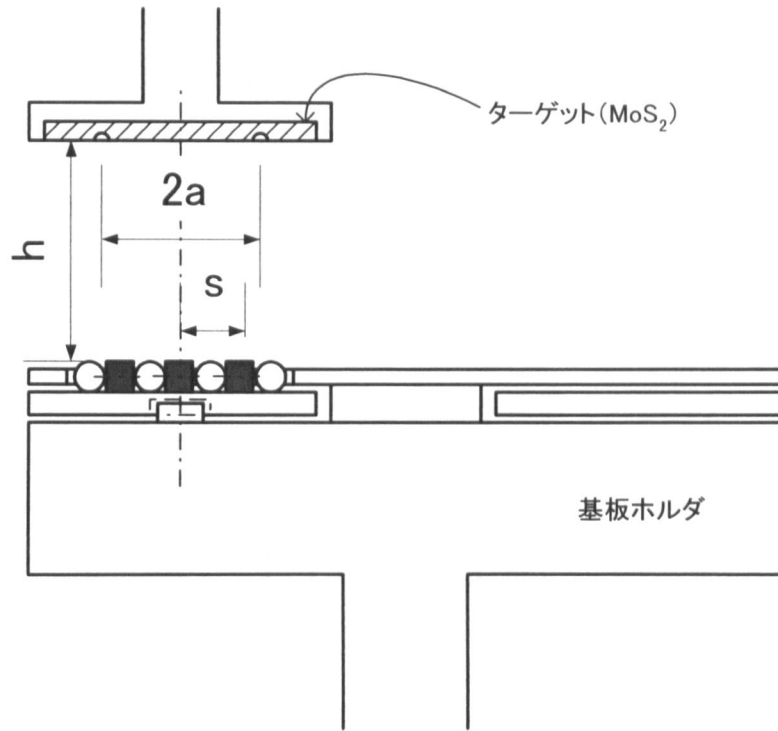


図 2.4 ターゲットと基板の位置関係

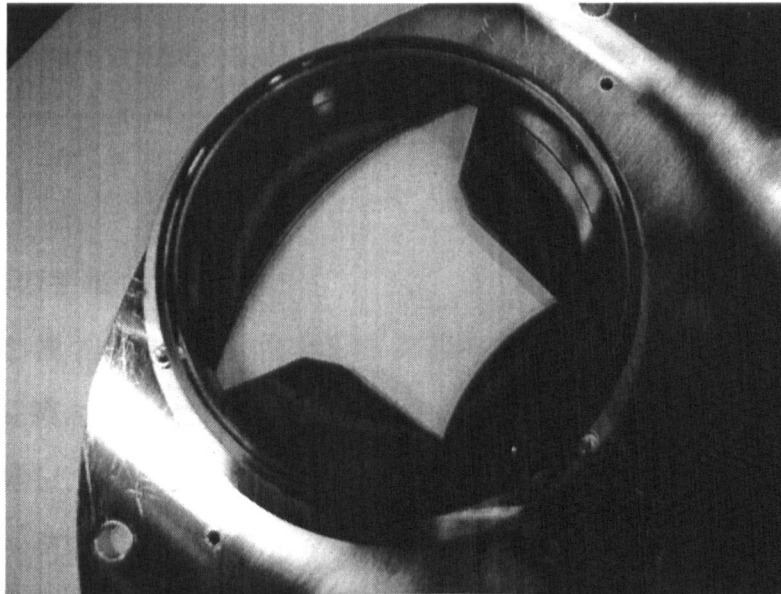


図 2.5 作製したマスク

作製したマスクを図 2.5 に示す. このマスクを用いて投入電力 100W, TS 距離 50mm のスパッタ条件で成膜を行い, 膜厚分布を測定した. アルゴン分圧を 3.0 と 6.7Pa の 2 水準とし, 1 スリット中に納める 6 個のローラの位置で膜厚を調べ

た結果を図 2.6 に示す。アルゴン分圧が 3.0Pa の時、ターゲット中心から離れるほど膜厚が厚くなり、円盤外周部からの距離が 58mm の位置ではターゲット中心部の 108%ほどの厚い膜になった。また、アルゴン分圧 6.7Pa の時はターゲット中心から離れるほど膜厚は薄くなり円盤外周部からの距離が 58mm の位置でターゲット中心部の 91%ほどの薄い膜になった。よって膜厚のばらつきは±10%以内である。

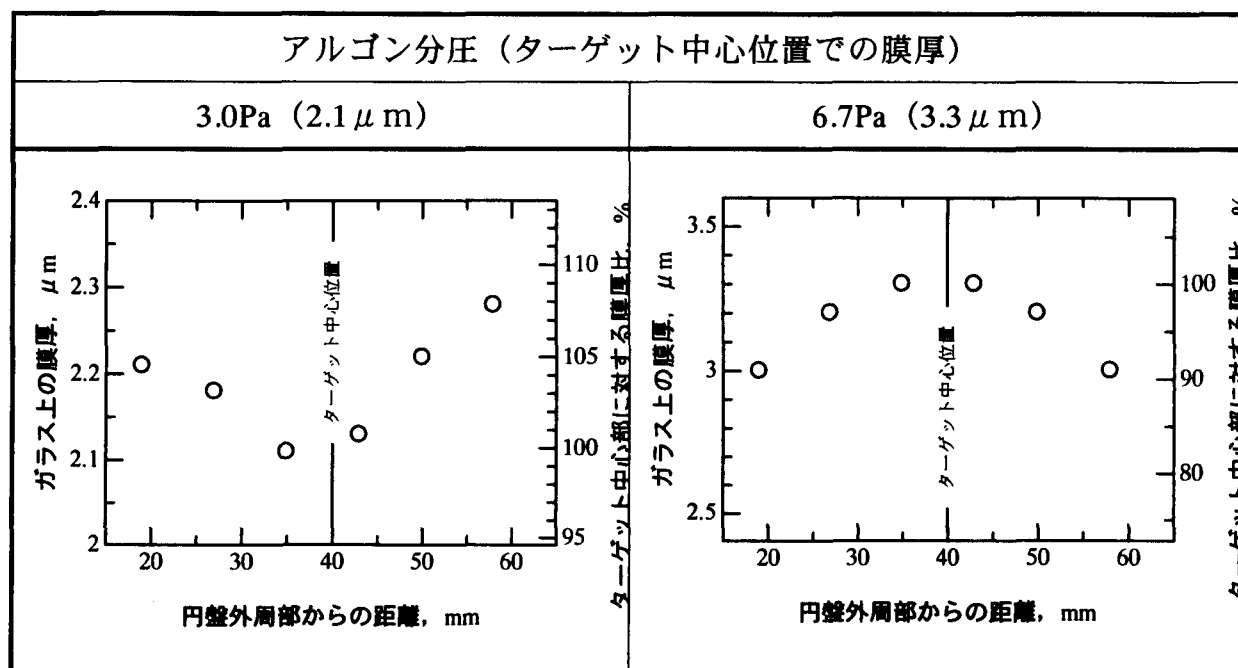
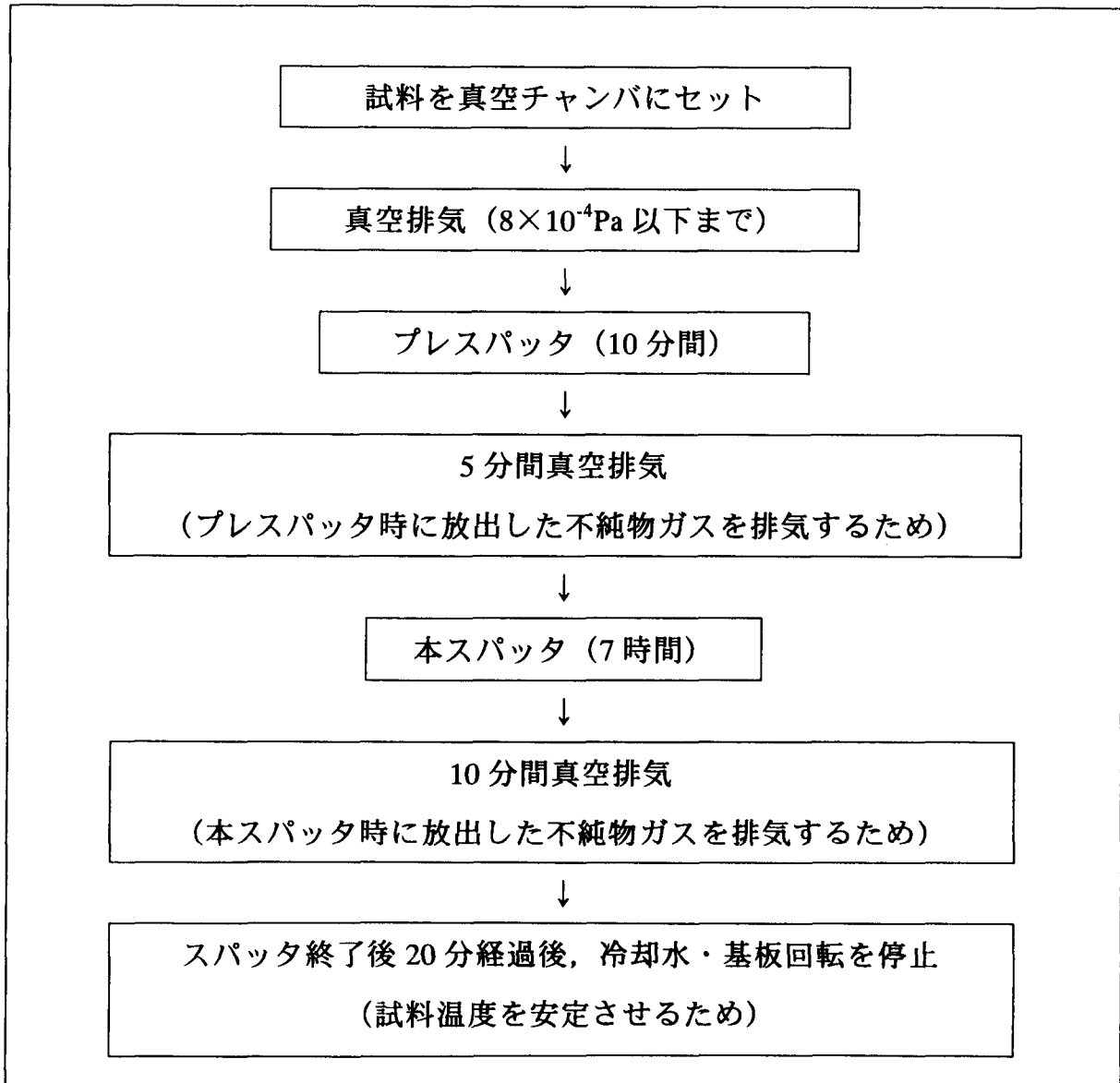


図 2.6 基板位置と膜厚

#### 2.2.1.4 膜作製の手順

膜作製手順を表 2.4 に示す。真空チャンバ内が  $8 \times 10^{-4}$  Pa 以下になるまで真空排気してから成膜を行った。プレスパッタおよび本スパッタ時には真空チャンバ内の温度が上昇し、チャンバ壁等から吸着ガスが放出する。そのため、プレスパッタや本スパッタの後には必ず一定時間真空排気を行った。また、試料温度をできるだけ安定させるため基板回転と冷却水は最後の工程で停止させた。膜を形成した試料は、シリカゲルを同封して真空包装した状態で保管した。膜作製の度に、ラッピングペーパーを使って、回転円盤、固定円盤、マスク、筒などの成膜治具を水研ぎし、きれいにした。なお本研究ではスパッタエッチングは行っていない。

表 2.4 膜作製手順



#### 2.2.1.5 スパッタエッチングを行わない理由

スパッタエッチング (以後, SPE) を行わない理由は, SPE の実施で逆に汚染すると判断したためである. 予備実験で得られた SPE によるローラの清浄度の変化を表 2.5 に示す. SPE の条件は電力 100W, アルゴン分圧 1.7Pa である. 清浄度の評価は測定面をローラ端面とし XPS の survey モードで原子濃度を測定した. あらかじめ水研ぎした転がし治具を用いて②→③→④→⑤の順で試料を作製し, その間, 転がし治具の水研ぎを行わなかった. SPE 中はローラがその時間転がるので, 転がりのみによる汚染量を評価するために試料②を設定した. なお, 防錆油の添加剤主成分である Ba が試料①で検出されなかったことは確認している. 表 2.5 によると, ③④⑤の試料の S と Mo の濃度が高い. これは水研ぎ後にも回転

円盤や固定円盤などに微量に残る  $\text{MoS}_2$  が、SPE によって転移したものと考えられる。⑤SPE60 分になると、S と Mo が③④に比べ減っている（試料準備の順番②→③→④→⑤の順で影響がローラに現れていない）。SPE は 2 分や 10 分という短期では、汚染化の影響の方が支配的であり、60 分と長くすると清浄化の影響が大きくなる。しかし⑤SPE（60 分）でも、②転がし（10 分）より、S と Mo の汚染が大きい。この結果より SPE は行わない方が良いと判断した。

表 2.5 スパッタエッチングによるローラの清浄度の変化（単位：at%）

	試料	C	O	S	Mo	Ni	Fe	Total
①	洗浄のみ	37.21	47.42	0.00	0.04	0.03	15.30	100.00
②	洗浄 + 転がし（10 分）	41.13	44.40	0.10	0.10	0.18	14.09	100.00
③	洗浄 + SPE（2 分）	40.22	37.77	6.76	0.39	0.00	14.86	100.00
④	洗浄 + SPE（10 分）	38.96	38.44	6.93	0.74	0.00	14.93	100.00
⑤	洗浄 + SPE（60 分）	40.16	41.71	0.84	0.60	0.03	16.65	100.00

## 2.2.2 膜性状の評価方法

### 2.2.2.1 密度

密度の測定には次の2種類の方法を用いた。

(1)測定した膜重量と膜体積から求める方法。

(2)XRD で得られた格子面間隔  $a$ ,  $c$  から単位格子体積を求め、天然モリブデンの密度  $4.9\text{g/cm}^3$ , 格子定数  $a=0.315\text{nm}$ ,  $c=1.23\text{nm}$  (表 1.1) を参照データとして算出する方法。

膜重量は成膜前後の重量差、膜体積は基板面積と膜厚から求めた。重量はマイクロ天秤で測定し、基板には SUS430 薄板を用いた。膜厚は、ソーダライムガラス基板上に形成した膜と基板の段差を触針式表面粗さ計 (DEKTAK-3030T) で測定した。SUS430 薄板の重量は  $0.125\text{g}$  程度であり、成膜後の重量は成膜前よりも  $0.002\sim 0.003\text{g}$  程度増加する。なお、成膜前後で試料酸化による重量変化が起こらないことをあらかじめ確認した。

密度変化による表面および断面形態の違いは、FE-SEM (JSM-6320F) を用いて観察した。試料はソーダライムガラスに形成した膜を、ガラスとともに破断して作製した。測定倍率は  $15,000$  倍とした。

### 2.2.2.2 内部応力

スパッタ膜には内部応力が残留応力として残存している。内部応力  $\sigma$  は式(2.2)で示すように熱応力  $\sigma_T$  と真応力  $\sigma_i$  の和で表される<sup>(5)</sup>。前者は基板と被膜の線膨張係数差によって、後者はスパッタ時に不純物が被膜中に入り込むことなどによって生じる応力である。膜と基板の線膨張係数  $\alpha_F$ ,  $\alpha_T$  が明らかな場合は、式(2.3)によって熱応力  $\sigma_T$  を算出できる。そして、内部応力  $\sigma$  が分かれば真応力  $\sigma_i$  を求めることができる。

内部応力  $\sigma$  を測定する方法には基板の曲がり法がある。十分に薄い基板上に被膜を形成した場合、基板が湾曲する。被膜に圧縮応力が生じる場合は図 2.7 のように変形し、引張応力が生じる場合は逆方向に変形する。変形量  $\delta$  を式(2.4)に代入することによって内部応力  $\sigma$  を求めることができる<sup>(6)</sup>。

$$\sigma = \sigma_T + \sigma_i \quad (2.2)$$

$$\sigma_T = E_S(\alpha_S - \alpha_F)\Delta T \quad (2.3)$$

$$\sigma = \frac{E_S b^2 \delta}{3(1-\nu)dl^2} \quad (2.4)$$

$E_S$  : 基板のヤング率     $\alpha_S$  : 基板の線膨張係数

$\alpha_F$  : 薄膜の線膨張係数     $\Delta T$  : 成膜時上昇温度

$b$  : 基板厚さ     $\delta$  : 基板変形量     $\nu$  : 基板ポアソン比

$d$  : 膜厚     $2l$  : 基板長さ

本研究ではこの基板曲がり法を用いて内部応力を算出した。基板変形量 $\delta$ の測定には触針式表面粗さ計 (DEKTAK-3030T) を用い、基板の弾性変形を防ぐためスタイラスの押圧は 1mg とした。測定試料は SUS430 である。成膜時の上昇温度 $\Delta T$ の測定は、熱電対を回転治具に、示温ラベル (WAHL 製) をローラ側面に貼り付けて測定した。基板および薄膜の各物性値は以下の数値を使用した。

$$E_S : 2.04 \times 10^{11} \text{ [Pa]}^{(7)}$$

$$\alpha_S : 11.9 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]}^{(7)}$$

$$\alpha_F : 5.84 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]} \text{ (表 1.1 より)}$$

$$\alpha_F \text{ (c 軸方向)} : 8.65 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]} \text{ (表 1.1 より)}$$

$$\alpha_F \text{ (a 軸方向)} : 1.9 \times 10^{-6} \text{ [K}^{-1}\text{]} \text{ (表 1.1 より)}$$

$$\nu : 0.14^{(8)}$$

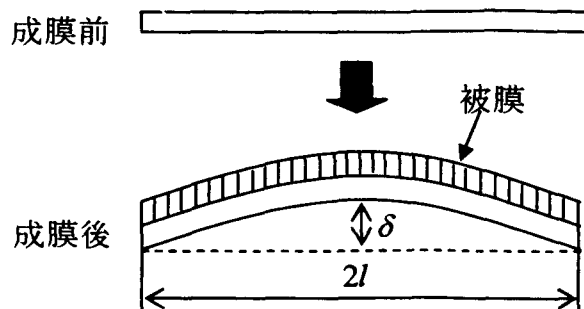


図 2.7 成膜前後の基板変形 (圧縮応力の場合)

### 2.2.2.3 結晶配向

被膜の結晶配向解析には XRD (JDX-3500K) を用いた。測定条件を表 2.6 に示す。膜厚が 2 $\mu$ m 程度と薄いために、測定方法は薄膜用の方式 (X 線の入射角を 1.5° で一定とし、検出器の方向のみを変える方式) で行った。格子面間隔  $d$  はピークトップ法および半値幅中点法によって求めた。前者は (10 $\cdot$ 1) に、後者は他の結晶面のパターンが重なっていない (00 $\cdot$ 2) および (11 $\cdot$ 0) に適用した。基板にはソーダライムガラスを使用した。なお、基板材質が結晶配向に与える影響を調べるため、SUS430 基板上に膜を形成してソーダライムガラス基板上の膜と結晶配向を比較した。その結果、材質による影響がないことを確認した。従って、ローラ上にもソーダライムガラス基板と同様の配向性を持った膜が形成されていると考えられる。分析結果の解析には ASTM カードのデータ MoS<sub>2</sub> (37-1492) を使用した。

表 2.6 XRD 測定条件

管電圧	40kV
管電流	300mA
ステップ角度	0.02°
計数時間	1sec.
ターゲット	Cu ( $K_{\alpha}$ =1.54183 Å) <sup>(9)</sup>

### 2.2.2.4 組成

被膜の組成分析には EPMA (JX A-8900R) を使用した。分析条件を表 2.7 に示す。基板はソーダライムガラスとし、測定元素は Mo, S, Ar, O, Si とした。なお、Si を選定した理由は下地の影響を調べるためである。加速電圧、管電流は基板の影響を受けないようにするため、次式<sup>(10)</sup>を参考にして決定した。

$$\rho x = 0.035 \frac{A}{Z} (E_0 - E_c) \quad (2.5)$$

$\rho x$  : 質量深さ     $A$  : 原子数     $Z$  : 原子番号

$E_0$  : 加速電圧     $E_c$  : 励起電圧

式(2.5)より加速電圧を 10kV、管電流を 0.005 $\mu$ A と決定したが、実測してみるとガラス成分が検出された。しかし、この測定条件以下では装置が安定して使えな



いことから、やむなくこの条件で分析を行った。そのため、O 検出量はガラス中の酸素のごく一部と被膜中の酸素の和であると考えられる。そこで、Si の検出量をもとに補正した値を被膜中の酸素含有量として使用した。補正に用いた式は以下の通りである。

$$O_F = O - M \times Si \quad (2.6)$$

$O_F$  : 膜中酸素含有量     $O$  : O 検出量     $Si$  : Si 検出量

$M$  : O 検出量が最も少なかった試料の O 値と Si 値の比

種々の条件で作製した膜の組成分析を行い、最も O 検出量が少なかった膜の酸素含有量を 0 と仮定した。ガラスから検出される O と Si の比は常に一定と考え、最も O 検出量が少なかった膜の比を基準値  $M$  とした。そして、基準値  $M$  をもとに膜中の酸素含有量を推定した。

表 2.7 EPMA 分析条件

加速電圧	10kV
管電流	0.005 $\mu$ A
測定元素	Mo · S · Ar · O · Si

#### 2.2.2.5 機械的特性（硬さ，ヤング率）

測定器はナノインデンテーションテスター（（株）エリオニクス製 ENT-1100a）を用いた。測定器の主な仕様を表 2.8 に示す。硬さ試験にはアルゴン分圧 3.0Pa（膜厚 2.4  $\mu$  m）とアルゴン分圧 6.7Pa（膜厚 3.3  $\mu$  m）で作製した 2 種類の膜を供試した。下地材の影響を受けずに膜の硬さを測定するには押し込み深さを膜厚の 1/10 以下に抑える必要がある<sup>(11)</sup>。予備実験として、試験荷重を決めるため、荷重を 0.3mN～50mN まで変えて押し込み深さを測定した。結果を図 2.8 に示す。荷重を 2mN 以下にすれば膜厚の 1/10 以下の押し込み深さに成ることが分かる。今後、さらに柔らかい膜の試験を行う可能性があるため、標準の試験荷重を 1mN と決めた。

表 2.8 ナノインデンテーションテスターの仕様

荷重系	荷重範囲	0.1mN~1N (10mgf~100gf)
	荷重制御	電磁力式
変位系	測定範囲	0~20 $\mu$ m
	分解能	0.3nm
	測定方式	静電容量式
圧子	三角錐圧子	稜間隔 115 度
光学系	対物レンズ	20 倍
	接眼部	CCD カメラ
	モニター部	パソコン用 CRT と併用
	総合倍率	約 350 倍
試料台	最大試料サイズ	$\phi$ 50×5mm
	移動量	X=Y=50, Z=5mm
	最小ステップ	X=Y=1, Z=0.1 $\mu$ m
制御系	本体	パーソナルコンピュータ

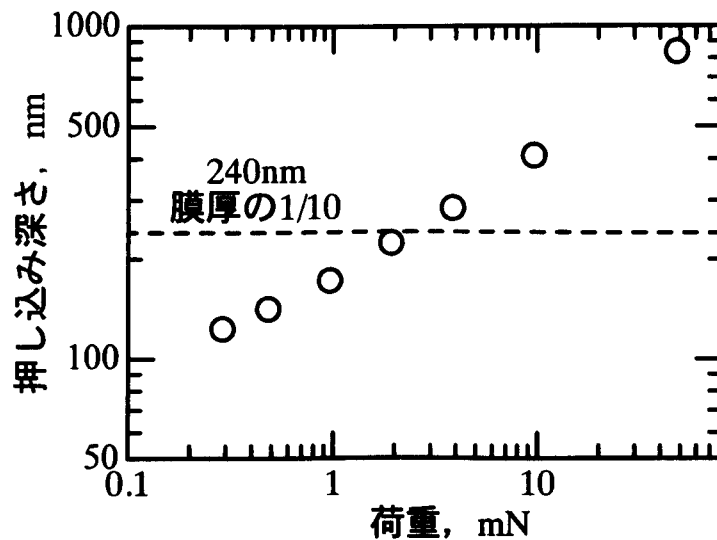


図 2.8 最大押し込み深さと荷重の関係 (試料 : 3.0Pa, 2.4  $\mu$ m)

## 2.3 結果および考察

### 2.3.1 密度

各アルゴン分圧に対する膜形成速度を図 2.9 に、付着量を図 2.10 に示す。アルゴン分圧の増加と共に膜形成速度は次第に速くなるが 6.7Pa 以上ではほぼ一定になる。一方、付着量は膜形成速度に比べると変化が小さい。

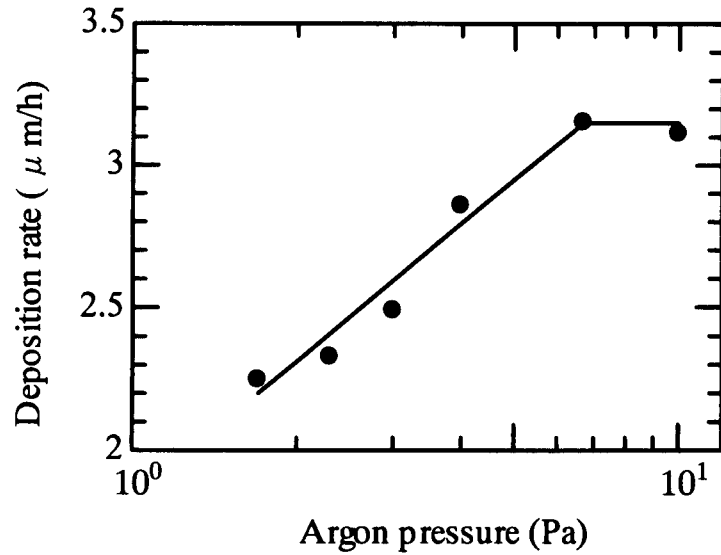


図 2.9 膜形成速度とアルゴン分圧の関係

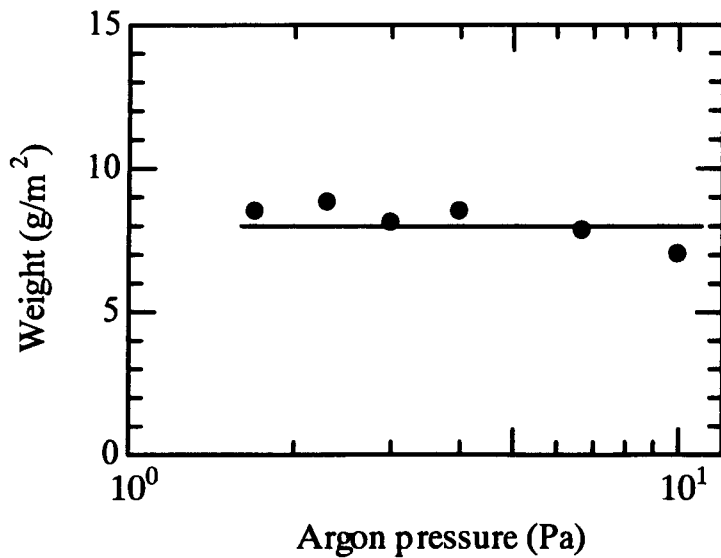


図 2.10 膜の付着量とアルゴン分圧の関係

図 2.9 と図 2.10 のデータから算出した密度を図 2.11 (●印) に、格子面間隔から算出した密度を同図 (×印) に示す。前者は、二硫化モリブデン膜中の空隙を含めた密度 (以後、かさ密度と呼ぶ) を、後者は二硫化モリブデン結晶だけの密度 (以後、真密度と呼ぶ) を意味している。かさ密度はアルゴン分圧の増加と共に低くなっているが、真密度は極わずかに増加している。両者の差が膜中の空隙量を表わすことになるので、アルゴン分圧の増加に伴い二硫化モリブデン膜中の空隙量は増加すると結論できる。

図 2.12 は真密度のデータを拡大して示したものである。アルゴン分圧の上昇と共に真密度が増加し、4Pa 以上では一定値  $4.7\text{g/cm}^3$  になっている。4Pa 以下に圧力が低下したときに真密度が減少する理由は、後述するように、膜中に含まれるアルゴン原子により格子面間隔が広がったためである。Steinmann ら<sup>(12)</sup>は二硫化モリブデンスパッタ膜の密度はアルゴン分圧の増加に伴い低下すると報告している。これは本報告におけるかさ密度の結果と一致している。

さて、かさ密度はアルゴン分圧の低下と共に増加し  $4.3\text{g/cm}^3$  に達したところで飽和している。筆者らの 10 倍近い電力でスパッタ膜を作製した Steinmann らの報告<sup>(12)</sup>でもほぼ同じ値で飽和している。したがって、スパッタ法で得られる二硫化モリブデン膜のかさ密度の上限は  $4.3\text{g/cm}^3$  付近と判断される。

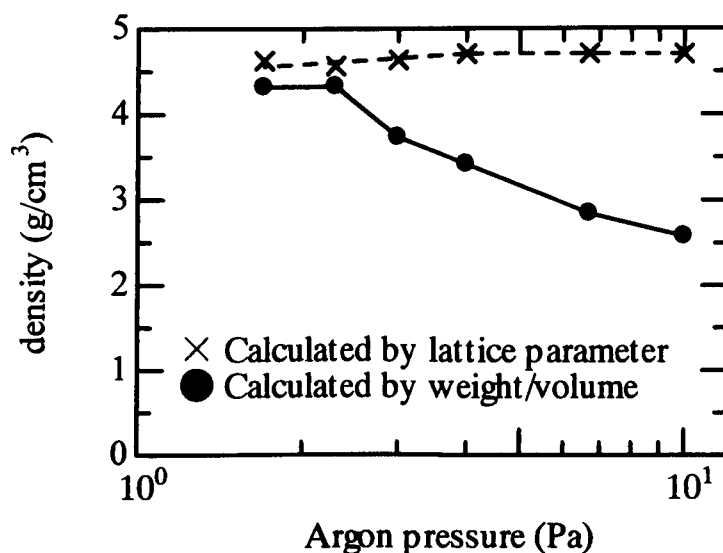


図 2.11 膜の密度とアルゴン分圧の関係

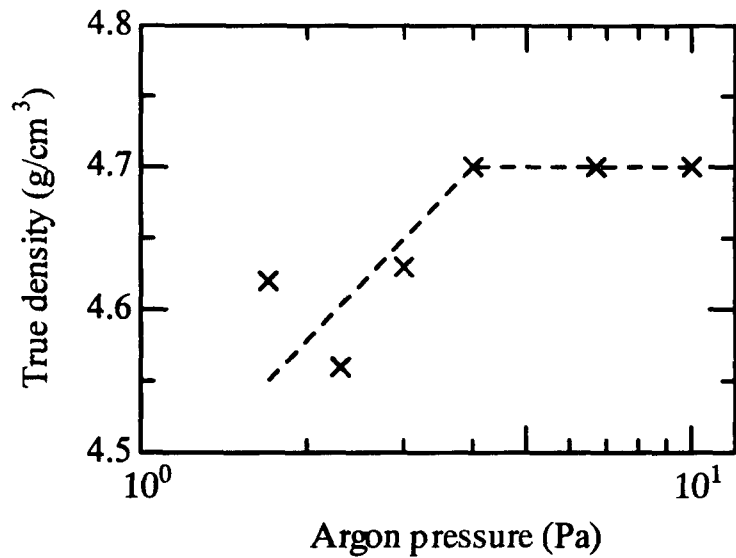


図 2.12 膜の真密度とアルゴン分圧の関係

図 2.13 は、図 2.11 に示したかさ密度をアルゴン分圧の逆数で整理し直したものである。アルゴン分圧の逆数は平均自由行程を意味するので、かさ密度は平均自由行程に比例して増加することが分かる。アルゴン分圧が高いほどスパッタされた原子の衝突回数が多くなる。その結果、基板に到達する時のエネルギーが低くなることや、到達までに粒成長することなどが、アルゴン分圧の増加と共に、かさ密度が低下する原因と考えられる。

膜の表面・断面観察結果を図 2.14 に示す。密度の高い膜は平坦で緻密な構造であるのに対し、低密度膜は比較的粗い構造であることが分かる。

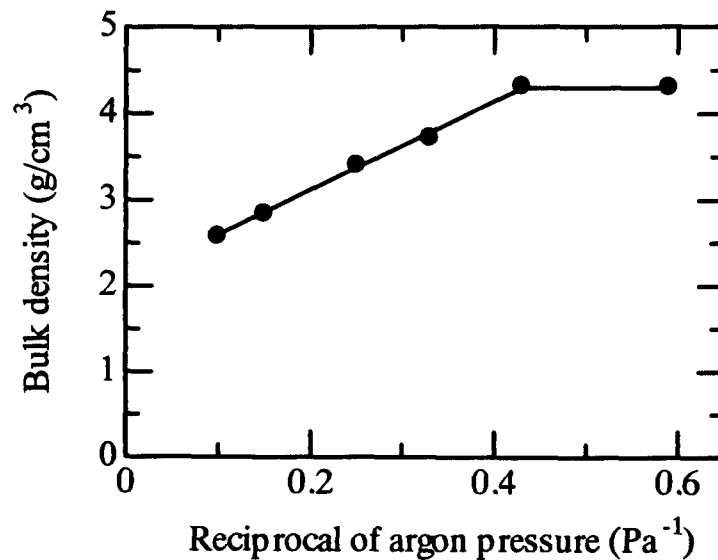


図 2.13 膜のかさ密度と平均自由行程の関係

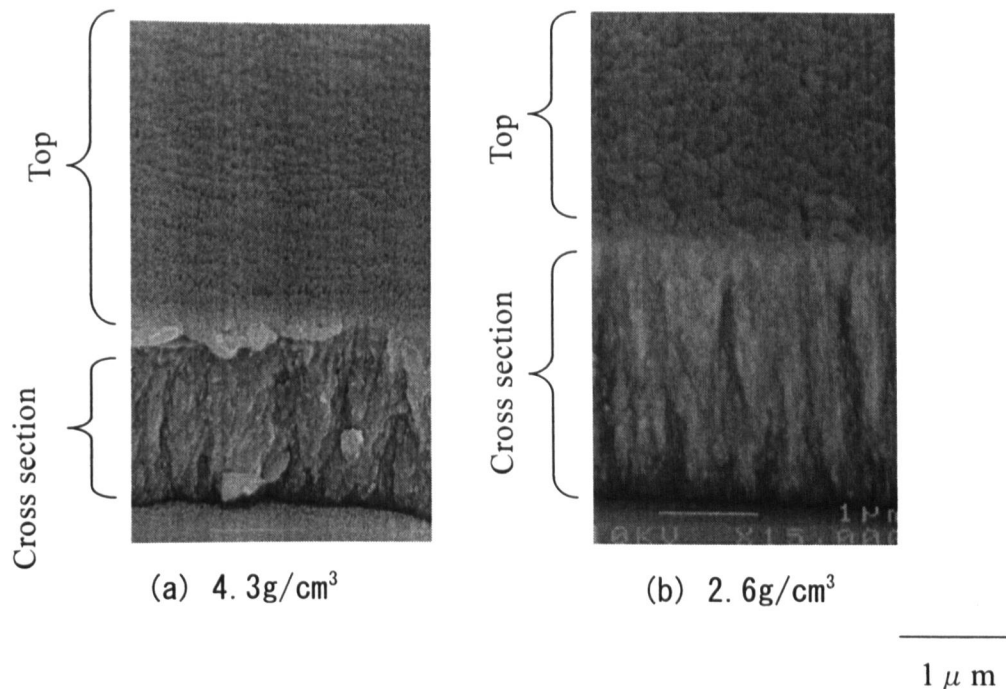


図 2.14 二硫化モリブデンスパッタ膜の形態に及ぼすかさ密度の影響

### 2.3.2 組成

二硫化モリブデン膜の構成元素である Mo と S について測定した結果を図 2.15 に示す。S/Mo 比はアルゴン分圧に関わらず 2.3 とほぼ一定であった。この値は本実験で使用した二硫化モリブデンターゲットの組成 2.2 に近い。Roberts<sup>(13)</sup> は、膜形成速度が 2.0~3.6 $\mu\text{m}/\text{h}$  の範囲では、S/Mo 比が 2.15~2.3 程度になると報告している。本実験の膜形成速度もこの範囲に入っている。

一方、膜中の不純物元素としてのアルゴンと酸素の含有量は、図 2.16 と図 2.17 に示すように、アルゴン分圧と共に変化している。アルゴン含有量はアルゴン分圧が低いほど、また酸素含有量はアルゴン分圧が高いほど多くなる。

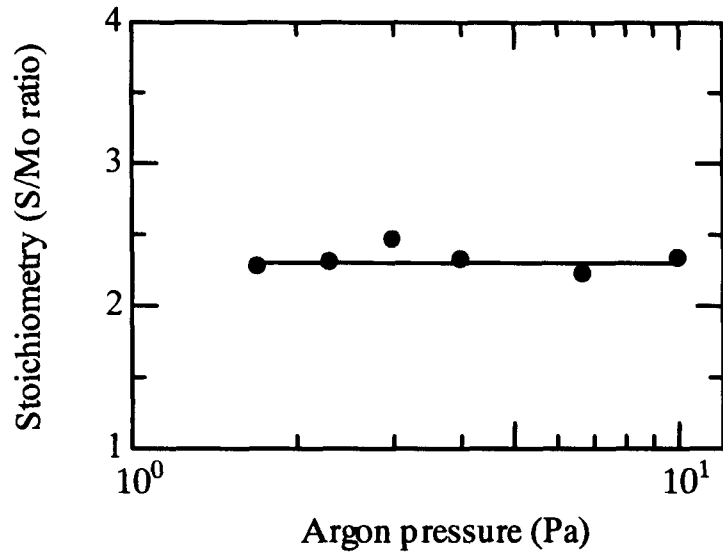


図 2.15 膜の組成比 (S/Mo) とアルゴン分圧の関係

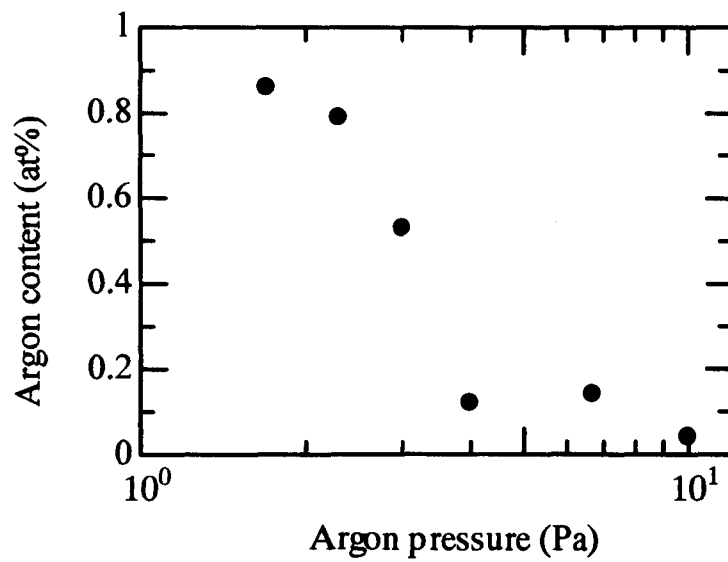


図 2.16 膜中のアルゴン含有量とアルゴン分圧の関係

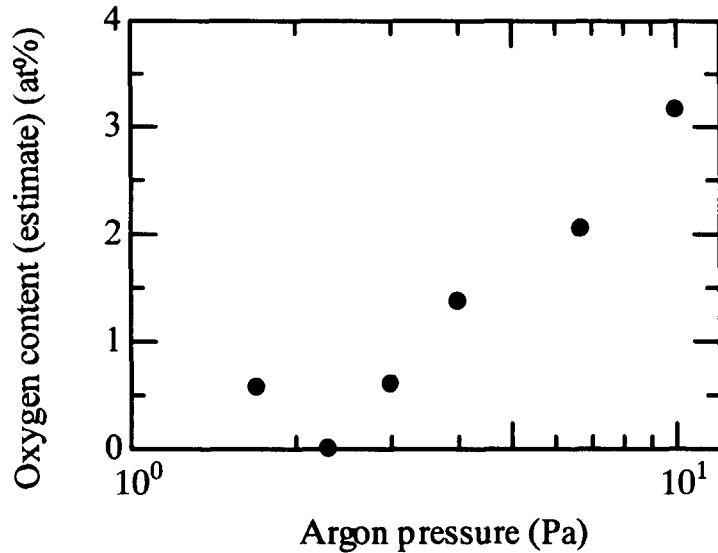


図 2.17 膜中の酸素含有量とアルゴン分圧の関係

膜中に含まれるアルゴン原子は、スパッタイオンがターゲットとの弾性衝突で生じた反跳アルゴンによると言われている<sup>(14)</sup>。一般にはターゲット構成原子の質量数が大きくアルゴン分圧が低いほど多くなり、図 2.16 の結果もそれを裏付けている。

ところで、EPMA 試料はスパッタ装置から一旦空気中に取出した後、分析装置にセットした。従って、測定で得られた酸素含有量は二硫化モリブデン結晶内に含まれるものと空隙部に吸着しているものの和となる。前者はスパッタガス中の酸素やスパッタ時に放出された水分などが関係するのでアルゴン分圧が高いほど膜内に多く含まれ、後者は空隙部が多くなるほど増加する。膜に含まれている空隙の割合と酸素含有量の関係を図 2.18 に示す。空隙率にほぼ比例して酸素含有量は増加している。検出された酸素が主にどちらの値を示しているのかは明らかでないが、いずれが原因であってもアルゴン分圧が高いほど酸素量は増加することになる。



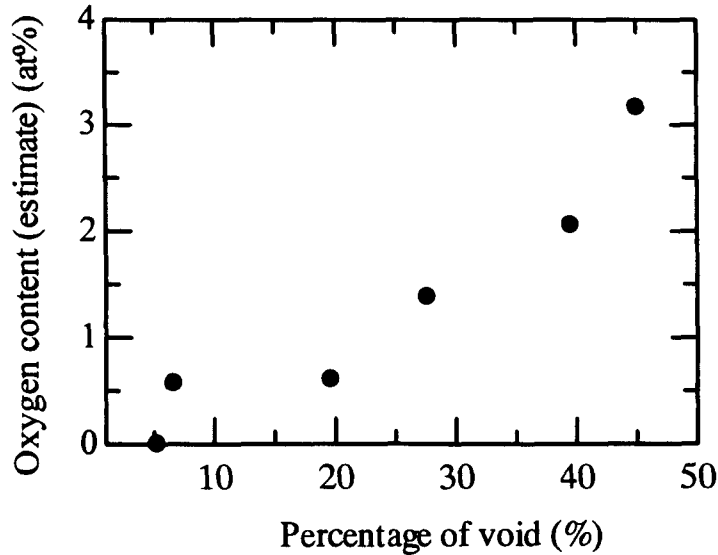


図 2.18 膜中の酸素含有量と空隙率の関係

### 2.3.3 内部応力

各アルゴン分圧で作製した膜の内部応力を図 2.19 に示す。アルゴン分圧が低いときに内部応力は圧縮応力を示し、その値は最大で約 400MPa であった。しかし、アルゴン分圧の増加に伴い内部応力は低下し、6.7Pa においては引張応力に転じている。Thornton ら<sup>(14)</sup> は、金属 Mo スパッタ膜の内部応力はアルゴン分圧が低いときには圧縮応力を示すがアルゴン分圧の増加に伴いその値は低下し引張応力に転じると述べている。Mo 原子を含む二硫化モリブデン膜の場合も同じ傾向になることが分かる。

二硫化モリブデン膜中のアルゴン含有量と内部応力の関係を図 2.20 に示す。アルゴン含有量が多いほど圧縮応力が大きくなっている。内部応力は熱応力と真応力の和で表される。今回の実験では、成膜時の基板の温度は 323K 以下と低く、図中に示した最小 2 乗法による回帰直線が原点を通ることからも熱応力は無視できる。従って、内部応力の増加は真応力の増加に基づくもので、膜中に含まれるアルゴン原子に起因しているといえる。真応力が生じる原因の 1 つに反跳アルゴン原子の膜中への混入が挙げられており<sup>(14)</sup>、本実験結果もこの説を支持している。

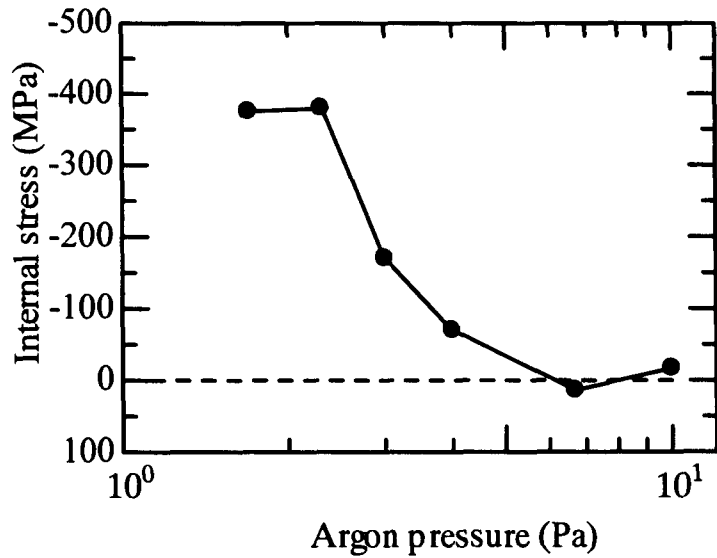


図 2.19 膜の内部応力とアルゴン分圧の関係

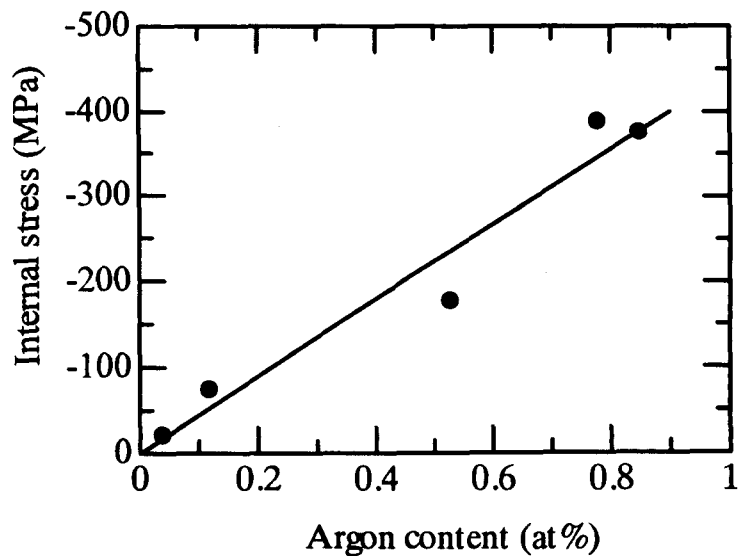


図 2.20 膜の内部応力とアルゴン含有量の関係

ところで、膜中にアルゴン原子が混入すると二硫化モリブデン結晶の格子面間隔に変化が生じるはずである。図 2.21 は、ピークトップ法と半値幅中点法を使用して計算した、(00·2) および (11·0) の格子面間隔とアルゴン含有量を示したものである。(11·0) の格子面間隔はアルゴン含有量に関らずほぼ一定であり、粉末データの値 0.157nm と一致する。これに対して、(00·2) の格子面間隔はアルゴン含有量の増加と共に大きくなっていることが分かる。(00·2) の格子

面間隔だけが大きくなっていることと、アルゴン含有量 0.8 at% の試料の格子面間隔が約 0.678 nm と 0 at% の試料の約 0.657 nm と比べ 3 % 以上も大きいことから、アルゴン原子は二硫化モリブデン結晶の S-S 層間に侵入していると考えられる。天然二硫化モリブデンの結晶構造は六方晶系である。この構造における S-S 層間はファン・デル・ワールス結合<sup>(15)</sup> なので結合力は弱い。従って、その部分にアルゴン原子が入ると容易に間隔は広がると判断される。

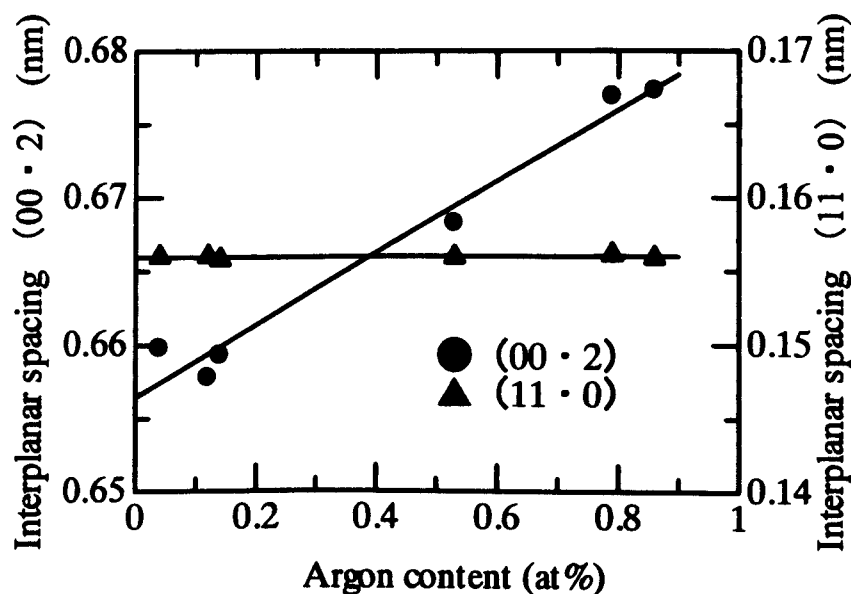


図 2.21 格子面間隔とアルゴン含有量の関係

### 2.3.4 結晶配向

図 2.22 に各アルゴン分圧で作製した二硫化モリブデン膜の X 線回折パターンを示す。各面指数はそれぞれ (00·2), (10·1), (11·0) に相当する。アルゴン分圧によって各面の回折パターン強度は変化している。図 2.23 に各面の強度比を整理した結果を示す。(00·2) / (11·0) の強度比が 0.1~2.7 程度と、ASTM カード (MoS<sub>2</sub> 37-1492) から得られる粉末試料の強度比 7.1 より小さくなっている。入射角 1.5 度固定の薄膜用 XRD で測定しているため、(00·2) / (11·0) の強度比が小さいということは、C 軸が基板面に垂直に配向している割合が多いことを意味する。この傾向はアルゴン分圧 4.0Pa 以下で顕著である。また、(10·1) / (11·0) の強度比は、粉末試料が 0.86 であるのに対し、本研究で作製したいずれの膜も 3~4 程度と高いので、基板面に垂直に配向している C 軸より、やや斜めに配向してい

るC軸が多いと言える。よって、アルゴン分圧が4.0Pa以下で作製した膜はC軸が基板面に垂直またはやや斜めに強く配向しており、6.7Pa以上で作製した膜はC軸が基板面に垂直またはやや斜めに弱く配向していることが分かる。

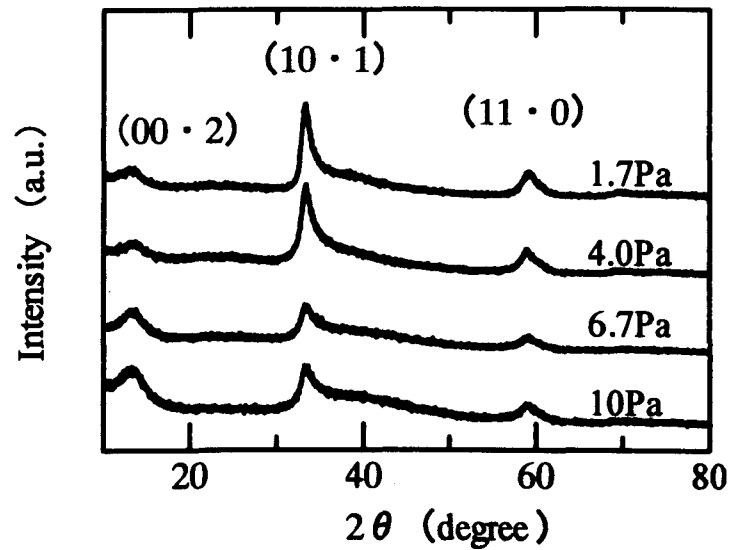


図 2.22 各アルゴン分圧で作製した膜のX線回折パターン

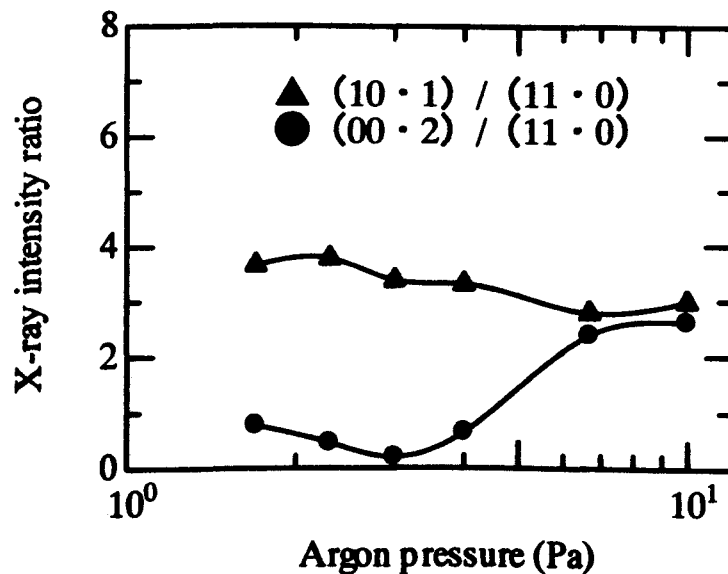


図 2.23 X線回折強度比に及ぼすアルゴン分圧の影響

薄膜の結晶配向性に関する吸着インヒビジョンモデル<sup>(16)</sup>によれば、アルゴン分圧の低い範囲では表面エネルギーが小さい結晶面が基板に平行に揃ったものが多くなり、アルゴン分圧が増加すると吸着インヒビタ効果で配向性が崩れてくる。このモデルによれば、二硫化モリブデンの場合、アルゴン分圧が低いときに表面

エネルギー<sup>(17)</sup>の小さい (00·2) が基板に平行に揃ったものが多くなる。すなわち C 軸が基板面に垂直に配向する割合が多くなる。本実験結果はこのモデルを支持している。

### 2.3.5 機械的特性

図 2.24 にインデンテーション硬さを、図 2.25 にヤング率を示す。図には 5 箇所測定したバラツキをエラーバーで、平均値を○でプロットしている。アルゴン分圧 3.0Pa で作製した膜よりアルゴン分圧 6.7Pa で作製した膜の方が 3 倍程度硬い。ヤング率は 20%程度大きい、バラツキも大きく、この差が有意であるかどうかは断定できない。60GPa 程度で同等と考える。

アルゴン分圧 3.0Pa で作製した試料の残った圧痕を図 2.26 に示す。二硫化モリブデンがサブミクロンの粒子で構成され、その粒子が三角錐の圧子により押しつぶされている様子が見られ、従来の硬さ測定とは異なった様相である。荷重・変位曲線を 2 次式でフィッティングした結果を図 2.27 に示す。アルゴン分圧 6.7Pa で作製した膜は寄与率 99.9%でフィッティングできるのに対し、アルゴン分圧 3.0Pa で作製した膜は 97.4%と乖離が大きく、塑性変形のし難さを示す従来の硬さとは異なっていることが分かる。

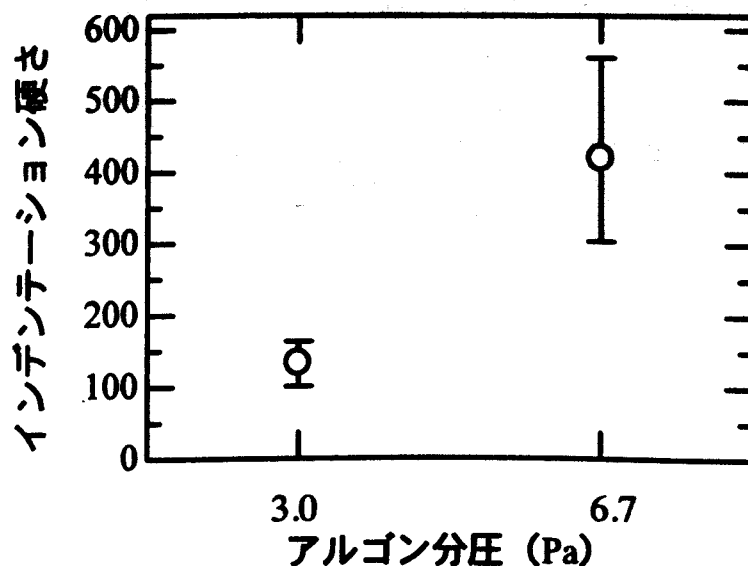


図 2.24 膜の硬さに及ぼすアルゴン分圧の影響

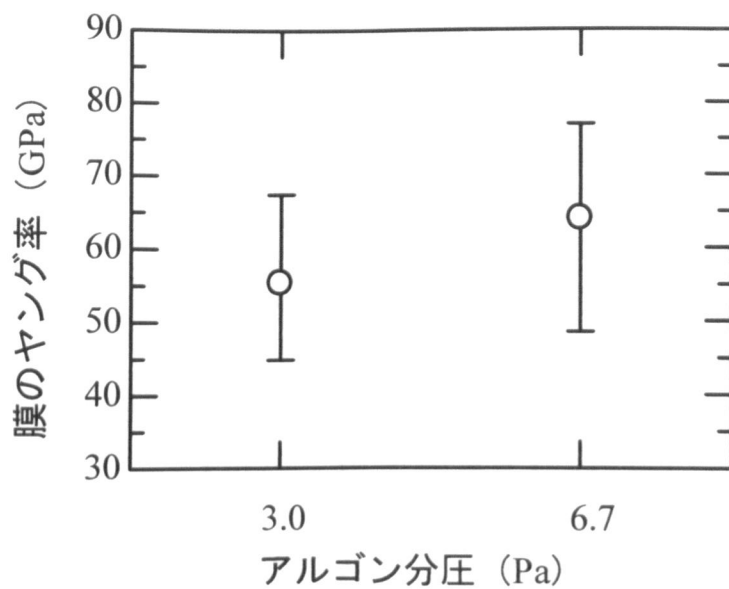


図 2.25 膜のヤング率に及ぼすアルゴン分圧の影響

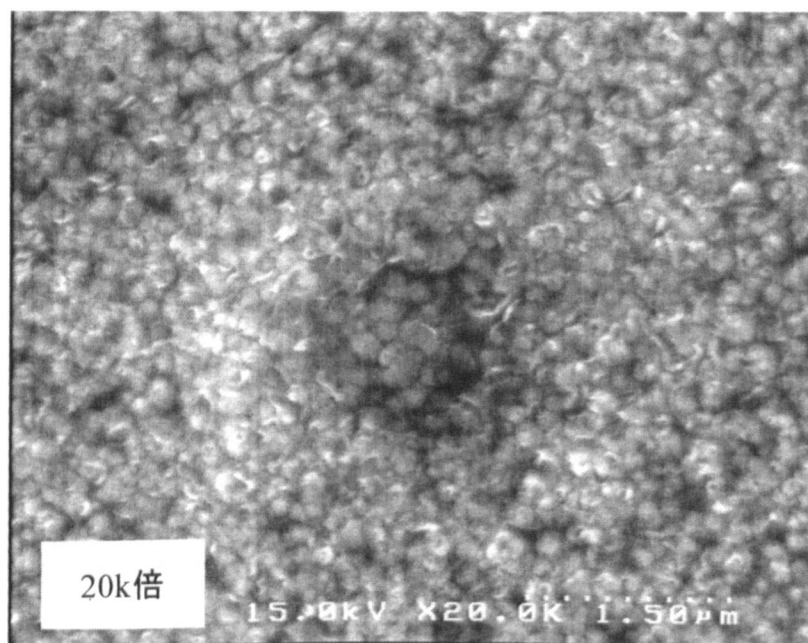


図 2.26 アルゴン分圧 3.0Pa で作製した膜の圧痕

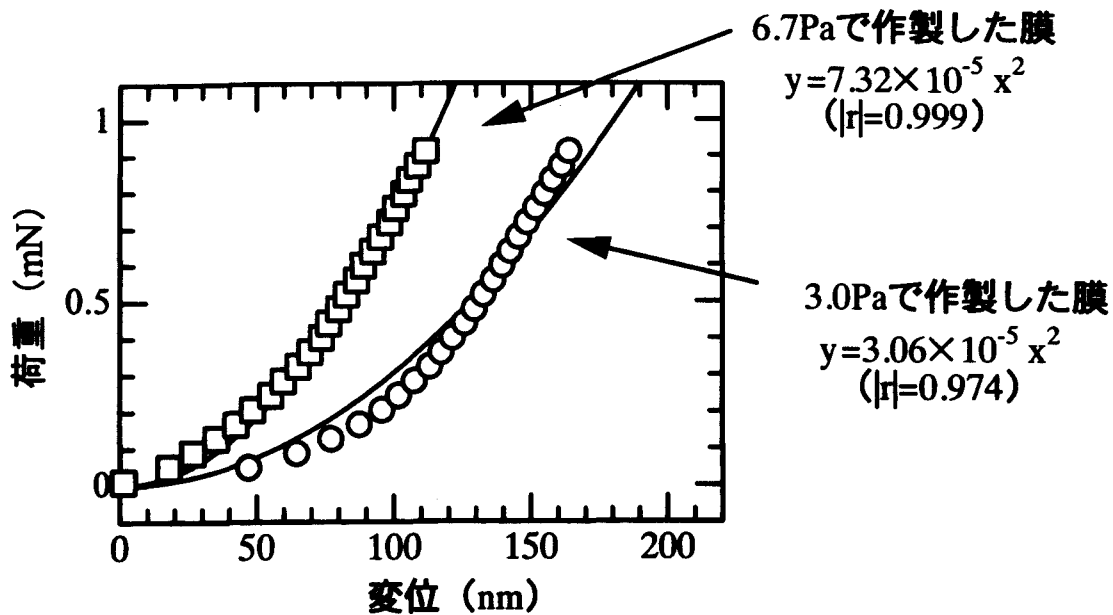


図 2.27 荷重・変位曲線の 2 次式によるフィッティング

## 2.4 結言

二硫化モリブデンスパッタ膜の性状に及ぼすアルゴン分圧の影響を調べた。その結果、アルゴン分圧を変えることによって種々の膜性状が得られることが確認され、以下のことが明らかになった。

- (1) 膜形成速度はアルゴン分圧と共に増加するが、付着量はあまり変わらない。
- (2) 膜の真密度はアルゴン分圧の低下と共にわずかに低くなる。これは膜中に含まれるアルゴン原子により格子間隔が広がったためである。かさ密度はアルゴン分圧の増加とともに低くなる。
- (3) S/Mo 比はアルゴン分圧によらずほぼ 2.3 である。
- (4) アルゴン分圧の増加に伴って酸素含有量は多くなり、アルゴン含有量は低下する。
- (5) アルゴン分圧が低いときの内部応力は圧縮応力を示し、アルゴン分圧の増加に伴い低下する。
- (6) アルゴン分圧が低いときは C 軸が基板面に対し垂直またはやや斜めに強く配向する。アルゴン分圧の増加によって膜の配向性は弱くなる。
- (7) アルゴン分圧が高いとインデンテーション硬さは大きくなる。ヤング率は 60GPa 程度で余り変わらない。

## 参考文献

- (1)西村允・松井昭彦, 軸受鋼に付着した防錆油の洗浄法に関する研究 (第1報) 溶剤およびアルカリ洗剤による洗浄, 航空宇宙技術研究所報告 TR-1074, (1990).
- (2)西村允・松井昭彦, 金膜の付着強度および潤滑特性におよぼす軸受鋼基板表面清浄度の影響, 航空宇宙技術研究所報告 TR-1148, (1992).
- (3)今井輝昭, 板部忠喜, 西村允, (社)日本潤滑学会トライボロジー会議予稿集 (福岡 1991-10), 563-564.
- (4)日本学術振興会薄膜第131委員会, 薄膜ハンドブック, (1995), 95, オーム社.
- (5)小林春洋・細川直吉, 薄膜技術入門, (1992), 161, 総合電子出版社.
- (6)小林春洋・細川直吉, 薄膜技術入門, (1992), 149, 総合電子出版社.
- (7)Taylor Lyman, Metals Handbook Vol.1, (1961),422-423, American Society for Metals.
- (8)技術資料「金属材料の弾性係数」出版分科会, 技術資料金属材料の弾性係数, 日本機械学会, (1980), 95-96.
- (9)松村源太郎訳, カリティ X線回折用論, (1980), 471, アグネ承風社.
- (10)西村允・宮川行雄, 高周波スパッタリング法による二硫化モリブデン膜の潤滑特性に関する研究(第2報)—被膜の観察と分析—, 潤滑, 30-11(1985), 830-837.
- (11)細野隆憲・金子健介・野々宮聡・竹田一弥・梅村茂・廣野滋, カーボン薄膜のナノインデンテーション特性に及ぼす膜厚の影響, トライボロジー会議予稿集, (2004 秋 鳥取), 287-289.
- (12)Steinmann, P. A. and Spalvins, T., Influence of the Deposition Conditions on Radiofrequency Magnetron Sputtered MoS<sub>2</sub> Films, NASA Tech. Paper, NASA-TP-2994(1990).
- (13)Roberts, E. W., Towards an Optimised Sputtered MoS<sub>2</sub> Lubricant Film, NASA 20th Aerospace Mechanisms Symposium, NASA-CP-2423 (1986), 103-119.
- (14)Thornton, J. A., Tabock, J. and Hoffman, D. W., Internal Stresses in Metallic Films Deposited by Cylindrical Magnetron Sputtering, Thin Solid Films, 64(1979),



111-119.

(15)Lansdown, A. R., Molybdenum Disulphide Lubrication, (1999), 32-33, ELSEVIER.

(16)表面技術協会編, PVD・CVD 皮膜の基礎と応用, (1998), 30, 槇書店.

(17)Brundnyi, A. I. and Karmadonov, A. F., Structure of Molybdenum Disulfide Lubricant Film, Wear, 33(1975), 243-249.

### 第3章 潤滑特性測定装置の開発

#### 3.1 緒言

従来の固体潤滑膜の潤滑特性測定方法を図 3.1 に示す。最も一般的な方法は、(1)膜を付けたディスクと膜を付けないピン（ボール）を組み合わせたピン（ボール）オンディスク試験である。この方法は、成膜時にディスクを仕込んで膜を付けるという余計な手間がかかるうえ、ディスクの膜は内・外輪の膜を模擬しているに過ぎないという問題がある。固体潤滑軸受の寿命延長で重要な膜の被覆箇所は転動体であり<sup>(1)</sup>、内・外輪ではない。転がしながら膜を付けるボールやローラといった転動体は、基板ホルダに固定したディスクと比べ、成膜中の温度、セルフバイアス、および膜厚の均一性に差があるため、ディスクの膜と転動体の膜は完全に同一とは言えない。では(2)のようにピン（ボール）側に膜を付ければ良いように思えるが、実際にやってみるとピン上の膜は直ぐに剥がれてしまい、寿命評価できないという問題がある。

また図 3.2 に示すように、膜を付けた転動体を軸受に組み込み、軸受寿命として評価する方法<sup>(2)</sup>がある。この方法は 1.5 節で述べたとおり、膜以外の要因（軸受部品、組み立て、試験装置）の影響を受ける。特にころ軸受の場合はその影響が顕著であるように思う。

他には 2 円筒型転がり・滑り試験機を用いて、円筒に付けた膜を評価している例がある<sup>(3)</sup>が、これも実際の転動体を評価していないという問題がある。

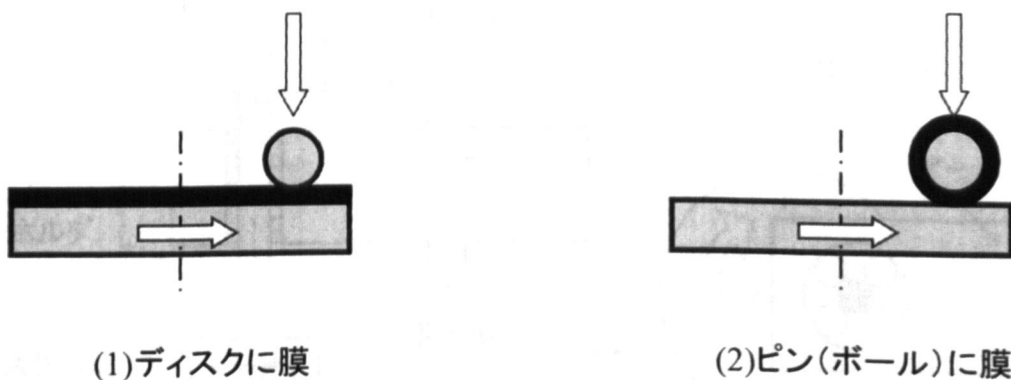


図 3.1 従来の固体潤滑膜の評価方法（ピンオンディスク試験機）

そこで、軸受部品そのものであるローラに被覆した膜を評価する試験装置を開発した。この装置は膜を被覆した供試ローラを回転しない 4 個のボールと回転す

る1枚のディスクで挟んで転がし、ボール・ローラ間の滑り摩擦力をモニターすることで固体潤滑膜の寿命と摩擦係数を測定することを想定して設計したものである。本章では試験中のローラの挙動を高速ビデオカメラで観察し、その結果を摩擦力と対比させることにより、開発装置の試験機としての妥当性を検証した内容を述べる。

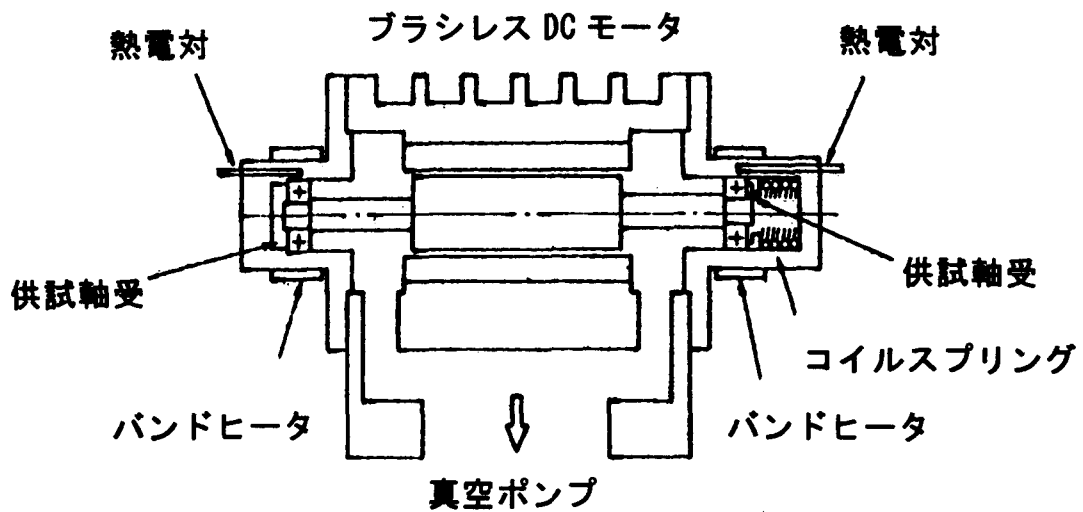


図 3.2 従来の固体潤滑膜の評価方法<sup>(2)</sup> (軸受寿命試験機)

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 実験装置

開発した潤滑特性測定装置を図 3.3 に示す。本装置はホルダ、アーム、ロード

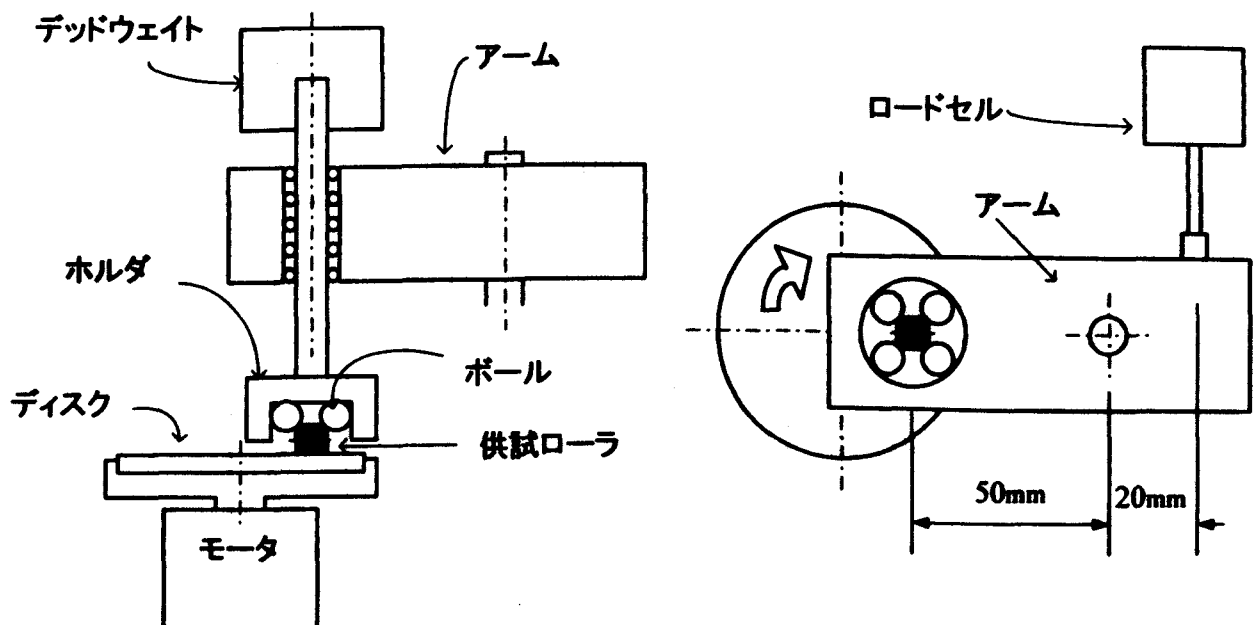


図 3.3 潤滑特性測定装置

セル，ディスク，およびディスク回転用モータなどから構成されている．アームのレバー比の関係で，ロードセル出力はホルダ内で生じる摩擦力の 2.5 倍の大きさになる．本装置の仕様を表 3.1 に示す．大気湿度下での評価を 3~90%RH と広い範囲で変えることが出来るようにしている．摺動部材の性状を表 3.2 に示す．ボールとローラは軸受用の部品である．ボールとローラの接触イメージを図 3.4 に示す．ボールはローラの r 部（曲率半径：約 0.3mm）と接する．膜が無いと仮定したときのボール・ローラ間の面圧は 2GPa，ローラ・ディスク間の面圧は 0.14GPa である．

表 3.1 潤滑特性測定装置の仕様と本章での試験条件

項目	仕様	本章での試験条件
転動体種類	ローラ	←
荷重	1~11N	1.7N
温度	常温 (20~30℃)	←
湿度	3~90 %RH	10±1 %RH
ディスクの回転速度	30~200 rpm	60 rpm
ローラの回転速度 (ローラの周速)	ディスクの約 10 倍 (約 0.07~0.5 m/s)	約 10 s <sup>-1</sup> (0.14 m/s)
雰囲気圧力	大気圧	←
雰囲気ガス	空気	←

表 3.2 摺動部材の性状

摺動部材	膜	材質	形状 (mm)	硬さ HRC	表面粗さ Ra (μm)
ボール	無	SUS440C	φ3.97	HRC58 以上	0.01
ローラ	有		φ4.00×3.85		0.03
ディスク	無		φ58×3.5		0.01

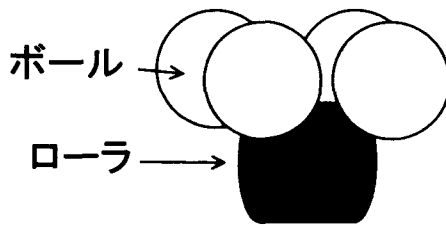
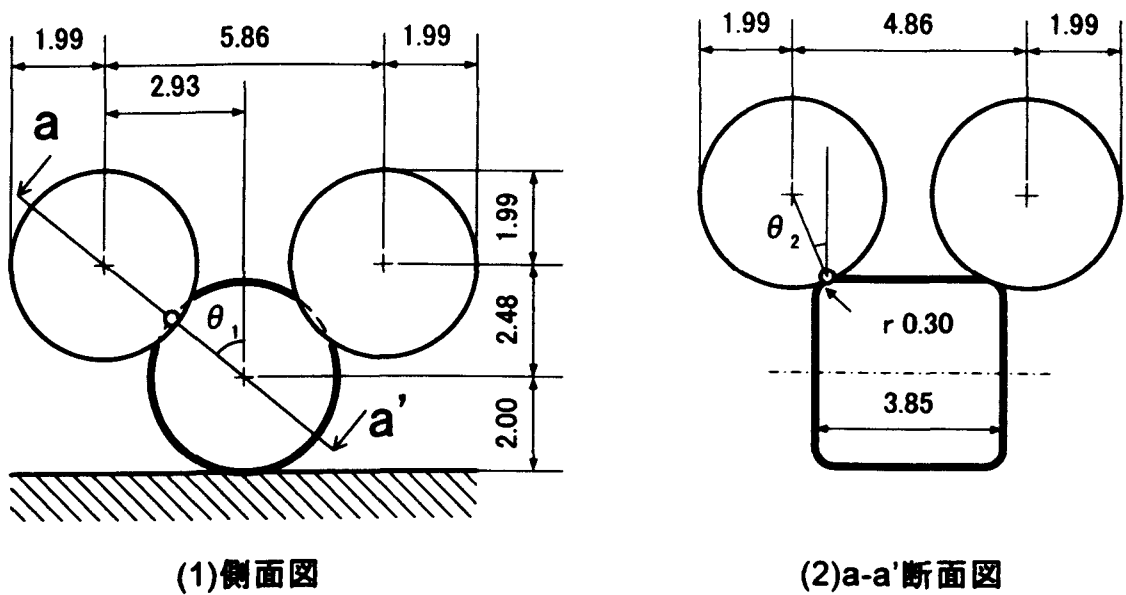


図 3.4 ボールとローラの接触のイメージ

### 3.2.2 摩擦係数の算出

ホルダ内のボール4個とローラの詳細なアライメントを図 3.5 に示す。ローラとボールの接触角  $\theta_1$ 、 $\theta_2$  の設計値はそれぞれ 49.7 度、20.7 度である。ローラ周りの力のバランスを図 3.6 に示す。白抜き矢印は回転方向を示している。図 3.6 より次の3式が成り立つ。



(1)側面図

(2)a-a'断面図

図 3.5 ボールとローラの詳細なアライメント

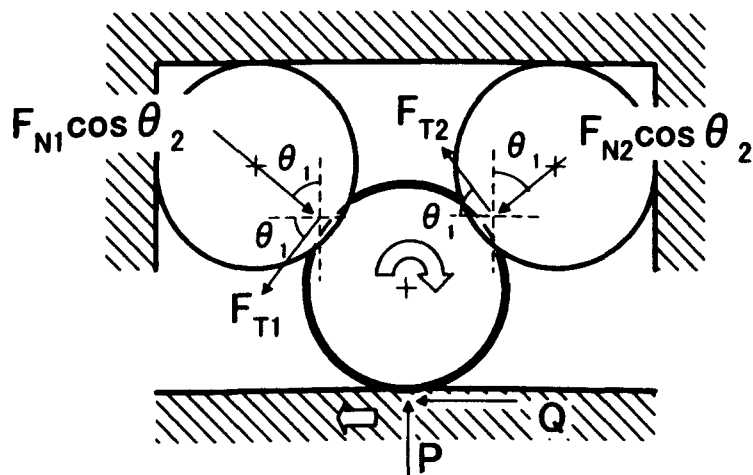


図 3.6 ローラ周りの力のバランス

$$2 (F_{N1}\cos\theta_2\cos\theta_1+F_{N2}\cos\theta_2\cos\theta_1+F_{T1}\sin\theta_1- F_{T2}\sin\theta_1) = P \quad (3.1)$$

$$2 (F_{N1}\cos\theta_2\sin\theta_1- F_{N2}\cos\theta_2\sin\theta_1 -F_{T1}\cos\theta_1- F_{T2}\cos\theta_1) = Q \quad (3.2)$$

$$2 (F_{T1} + F_{T2}) = Q \quad (3.3)$$

ここで,  $F_{N1}, F_{N2}$ : ローラ・ボール間の垂直荷重 (N).

$F_{T1}, F_{T2}$ : ローラ・ボール間の摩擦力 (N).

$Q$ : ディスクがローラに与える摩擦力 (N).

レバー比 20:50 の位置にあるロードセル出力  $F$  との  
関係は  $Q=2F/5$  となる.

$F_{T1} = \mu F_{N1}$  ,  $F_{T2} = \mu F_{N2}$  とおいて式(3.1)~(3.3)を解くと, ボール・ローラ間の摩擦係数  $\mu$  は以下の式で表される.

$$\mu = \frac{\cos\theta_2 \left( \frac{5P}{2F} - \sqrt{\left(\frac{5P}{2F}\right)^2 - 4\cos\theta_1(\cos\theta_1 + 1)} \right)}{2(\cos\theta_1 + 1)} \quad (3.4)$$

ここで,  $P$ : 荷重 (N)

$F$ : ロードセル出力 (N)

### 3.2.3 ローラ挙動の観察方法

ビデオカメラとホルダ内に挿入したファイバースコープの配置を図 3.7 に示す。 $\phi 2.4\text{mm}$  のファイバースコープをホルダに開けた穴に差し込み試験をスタートし, ロードセル出力の記録に同期してローラ端面を高速度ビデオカメラで毎秒 100 コマ撮影した. 試験条件は表 3.1 で既に示した. ローラは約  $10\text{s}^{-1}$  で転がるのでローラ 1 回転はビデオ映像 10 コマ分に相当する. なお, 試験初期の 5 秒程度はモータ立ち上がり速度の関係で, ローラ 1 回転でビデオ映像は 10 コマ以上となる.

供試膜として, Mo-S-O スパッタ膜<sup>(4)</sup> (酸素含有量 28at%, 膜厚  $0.75\mu\text{m}$ ) を選択した. 酸素を含有する膜を選んだ理由は, この膜は初期摩擦が高いようでローラが停止から回転に至る遷移過程をゆっくりと観察できると予想したためである.

試験装置の外観を図 3.8 に示す. ローラの端面に目印として矩形のテープを貼

り付け，ローラの回転を判別し易くした．潤滑特性測定装置をシリカゲルと共にプラスチックケースで覆い，10%RH 湿度雰囲気下で，20 時間保持後に試験をスタートした．

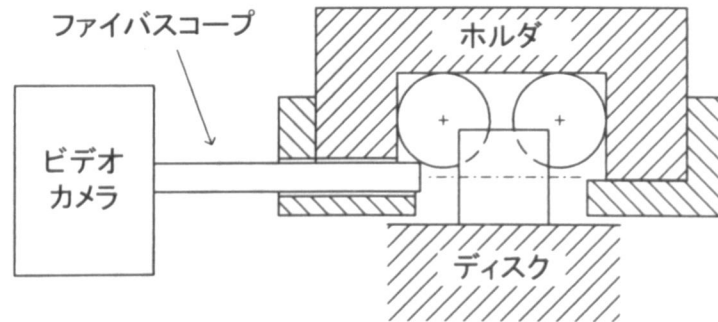


図 3.7 ビデオカメラとホルダ内のファイバースコープ

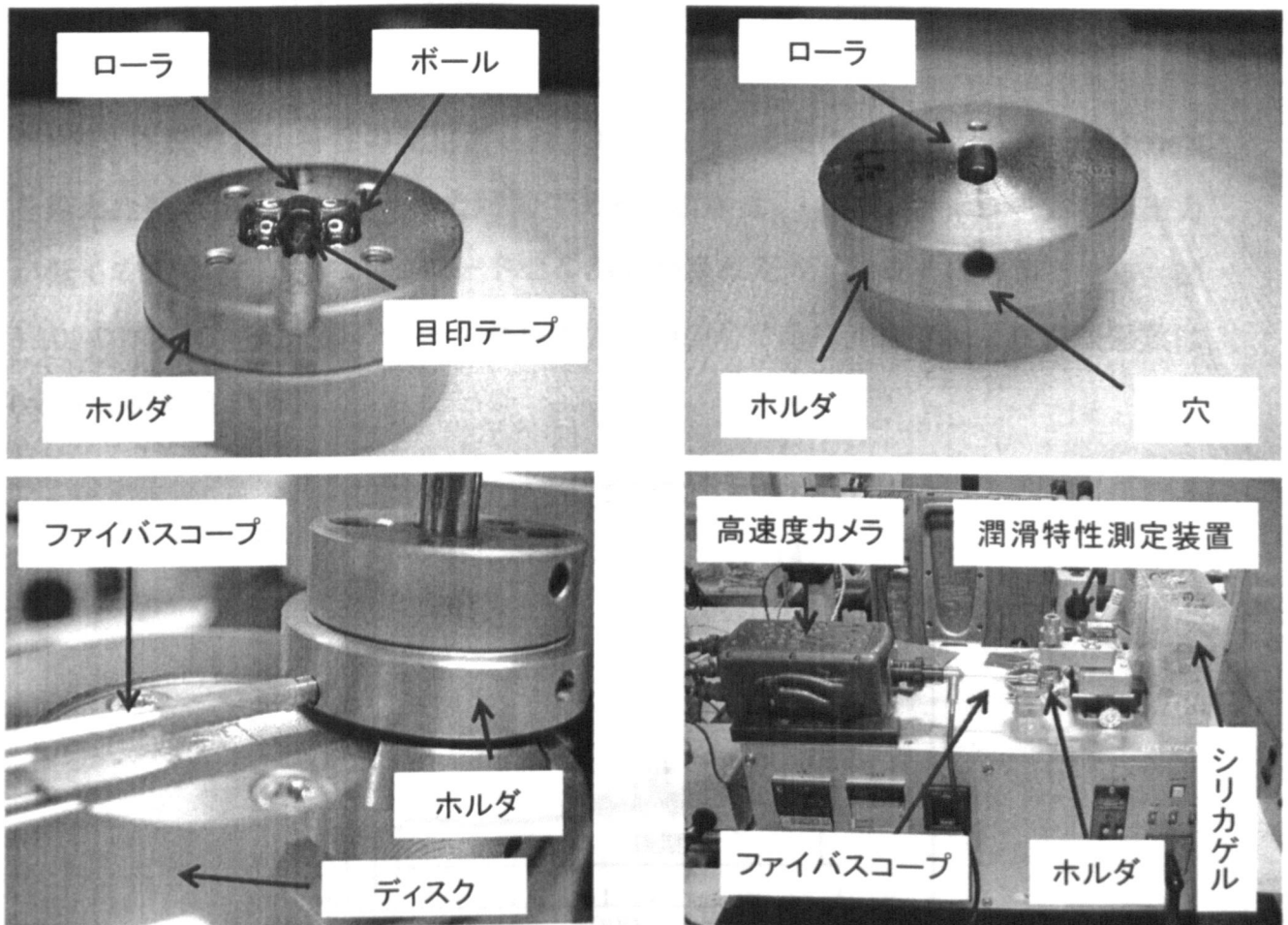


図 3.8 試験装置の外観

### 3.3 実験結果および考察

まず，膜を被覆していないローラの試験結果を図 3.9 に示す．試験初期のロードセル出力は 0.8~1.2N 程度であり，時間が経過するに従い，ロードセル出力は 2N 近くまで増加した．

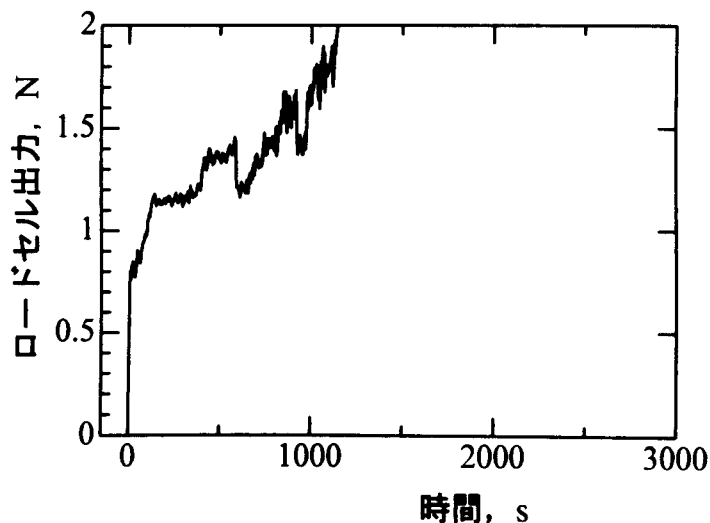


図 3.9 膜を被覆していないローラの摩擦挙動

Mo-S-O 膜の潤滑特性の測定例を図 3.10 に示す．横軸はロードセル出力が 0.06N を越えた時点からカウントした時間である．試験は，「初期」と，ロードセル出力が低く安定する「安定期」，ロードセル出力が乱れだす「後期」に分類できる．図 3.10 の例では，安定期のロードセル出力が 0.3N であり，式(3.4)より摩擦係数は 0.043 と計算される．

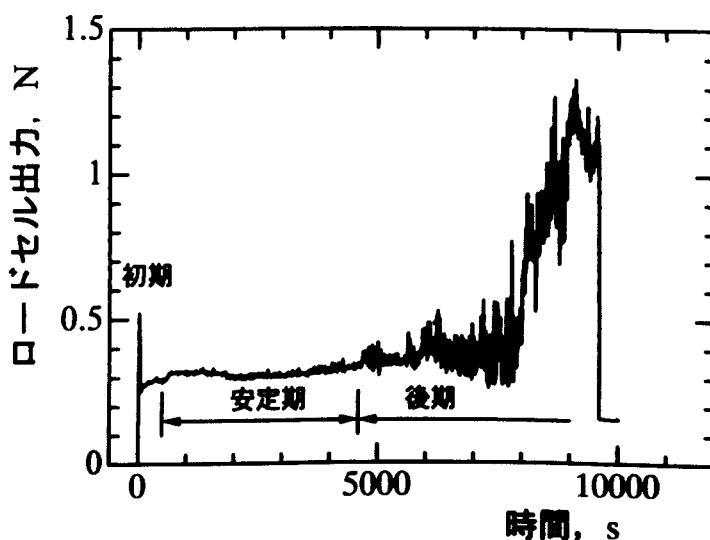


図 3.10 Mo-S-O 膜の潤滑特性測定例



初期のロードセル出力の経時変化をローラの挙動と共に図 3.11 に示す。ロードセル出力が 0.06N を越える前の 80ms から、越えた後の 60ms の間でローラの中心が 0.5mm 程度移動した。これは試験装置の遊び分の移動である。その間、ロードセル出力は増加し 60ms の時点で約 1N に達した。60~380ms の間、ローラの動きが止まったまま、ロードセル出力は約 1N の値を保った。この値はローラ・ディスク間の滑り摩擦力を検出している。380ms 以降、ローラは非常にゆっくり回転を始め、ロードセル出力は変動しながら次第に減少した。380~720ms の回転角度は 45 度程度である。720ms 以降は明らかに回転速度が速くなり、ロードセル出力も 0.6N 程度に小さくなった。この時の値はボール・ローラ間の滑り摩擦力を検出している。720ms 以降のビデオカメラ映像を図 3.12 に示す。ローラ端面に貼付けたテープとファイバースコープの反射光からローラが回転している様子が分かる。試験開始の約 5s 後にローラは定常の回転速度  $10\text{s}^{-1}$  (滑り速度 0.14m/s) に達し、約 25s 後にロードセル出力は 0.3N に安定した。

次に、後期の試験結果を図 3.13 に示す。試験後期の 8,600s 程度までローラは回転を続けていた。その後、ローラの回転が一時的に停止したり回転したりした。そのときのロードセル出力は 1.1N 程度である。この値は図 3.9 で示した膜を被覆していないローラを摩擦したときの初期のロードセル出力値 (0.8~1.2N) と同等である。従ってこの時、膜が摩擦により消失していると判断できる。この結果を基に 4 章以降での寿命判定値を 0.8N と定めた。

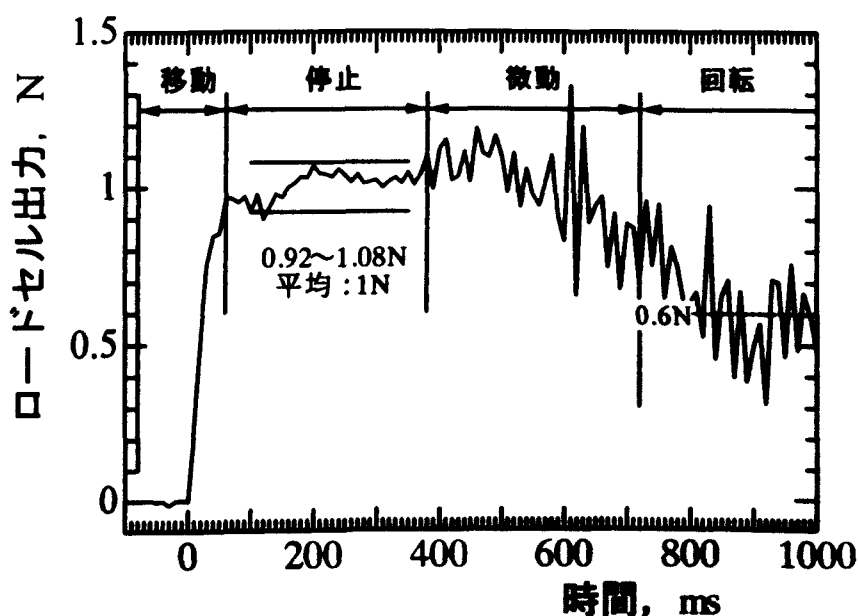


図 3.11 初期の潤滑特性

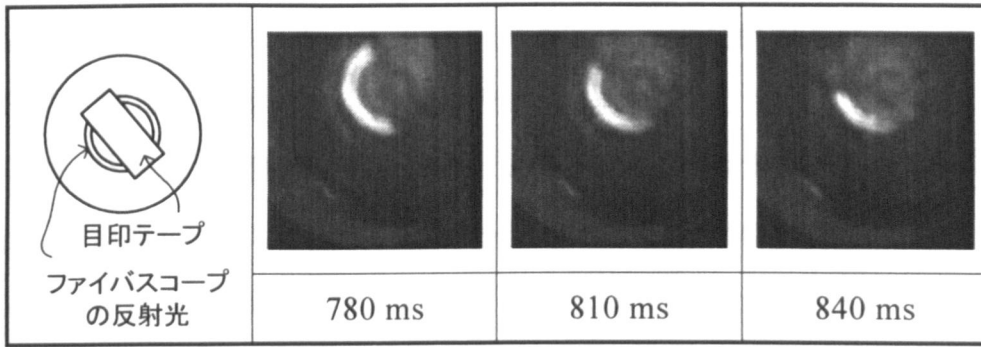


図 3.12 ビデオ画像

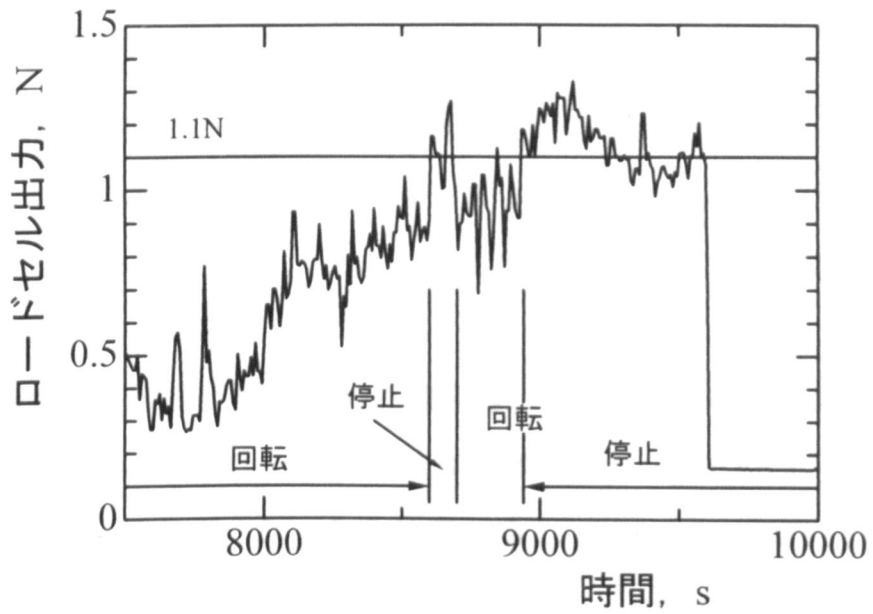


図 3.13 後期の潤滑特性

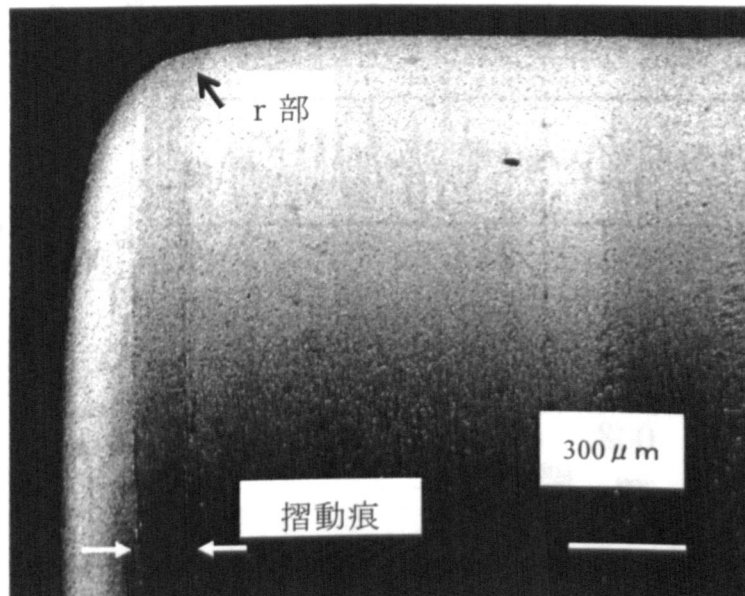


図 3.14 試験後ローラ r 部の摺動痕

図 3.14 に試験後のローラの摺動痕を示す。この図からも試験中にローラが回転し、r 部でボールと摺動していることが分る。この摺動痕から求めたボールとの接触角  $\theta_2$  は、ほぼ設計値どおりであった。

次に、ローラが試験開始時に停止している理由を考察する。試験開始時にローラが回転していないので、ボール・ローラ間の摩擦力はローラ・ディスク間の摩擦力より大きいはずである。後者によって生じるロードセル出力が 1N であることは既に分った。従って、前者の値を求めるために、ローラ・ディスク間の摩擦力を故意に大きくして試験開始時よりローラを強制回転する実験を行った。図 3.15 はラッピングペーパーを貼付けたディスクを用いて試験開始時より強制的にローラを回転させた時の出力である。高速度ビデオカメラによればローラは最初から回転しており、試験開始時のロードセル出力は 1.3N となった。この値はボール・ローラ間のごく初期の摩擦力によるもので、図 3.11 で分かったローラ・ディスク間の摩擦力によるロードセル出力 1.0N より大きいので図 3.11 の試験開始時にローラが回転しなかった、と理由付けできる。

停止していたローラが回転し始める原因は、図 3.11 の微動領域においてボール・ローラ間の摩擦によるロードセル出力が摩擦によって 0.6N に下がりローラ・ディスク間の 1N より小さくなったためである。

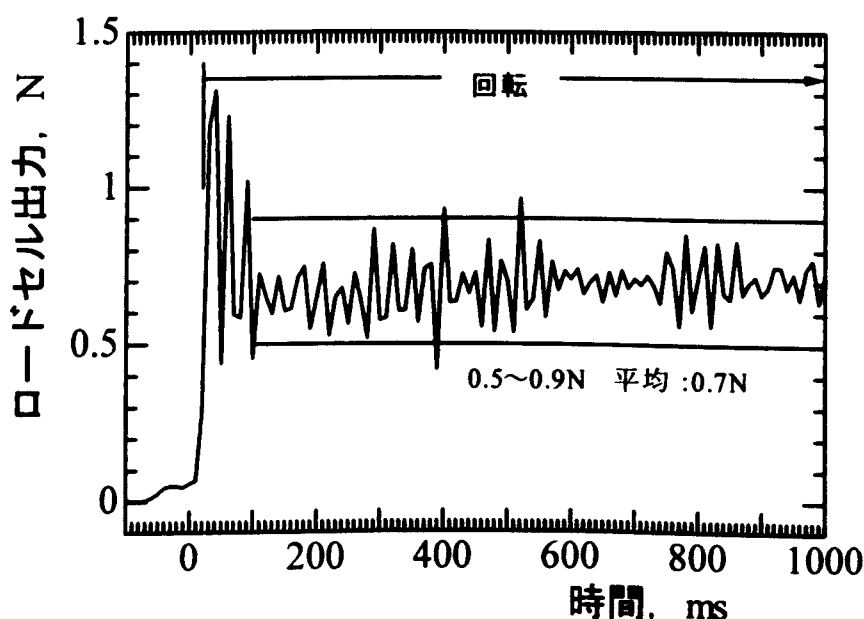


図 3.15 ラッピングペーパーを貼ったディスクでの初期潤滑特性

### 3.4 結言

開発した潤滑特性測定装置におけるホルダ内部のローラの挙動を高速度ビデオカメラで観察することによって、本装置は想定した設計通りに動作しており、ボール・ローラ間の滑り摩擦力を評価することが出来ることを明らかにした。なお、ローラが回転する理由は、試験開始後の短時間でボール・ローラ間の摩擦力が低下し、ローラ・ディスク間の摩擦の方が大きくなるためである。

### 参考文献

- (1)鈴木峰男・西村允, 固体潤滑ころがり軸受の真空中・高スラスト荷重下における寿命特性, トライボロジー会議予稿集 (金沢 1994-10), 673-674.
- (2)板部忠喜・山住修司・今井輝昭・砂原賢治, 真空用固体潤滑軸受の寿命式, 技報 安川電機, 62-2 (1998), 103-108.
- (3)大和田和久・西村允, 転がり・滑り摩擦で評価した  $\text{MoS}_2$  焼成膜の真空中におけるトライボロジー特性, トライボロジー会議予稿集 (北九州 1996-10), 276-278.
- (4)森田剛・池田満昭・砂原賢治・松田健次・兼田楨宏,  $\text{MoS}_{2-x}\text{O}_x$  スパッタ膜被覆ローラの潤滑特性に及ぼす酸素含有量の影響, トライボロジー会議予稿集 (東京 2004-5), 101-102.

## 第4章 寿命に及ぼす大気湿度下での保管の影響

### 4.1 緒言

二硫化モリブデンスパッタ膜は大気湿度の影響を受け易い。そこで本章では予備実験として、(1)潤滑特性測定装置に試料を取り付けてから試験をスタートするまで 10%RH 大気湿度下で試料を保持する時間（以後、保持時間と呼ぶ）の標準値を決めるために保持時間を変えて寿命を調べた。その結果、保持時間の標準値を 20 時間と決め、30%RH の湿度下で所定時間保管した試料の寿命を保持時間 20 時間で調べ、(2)保管した時間（以後、保管時間と呼ぶ）と寿命の関係を明らかにした。

### 4.2 実験方法

潤滑特性測定は第 3 章と同じ条件で実施した。保持実験および保管実験の条件を表 4.1 に示す。(1)保持時間の影響を明らかにする実験では、かさ密度が 3.2 と 4.3 g/cm<sup>3</sup> の 2 種類の膜を用いた。なお、かさ密度 4.3 g/cm<sup>3</sup> の膜は、基板に+30V のバイアスを印可して成膜したものである（保持時間の影響を調べる実験はあくまで予備実験としておこなったもので、試料選定に深い意味はない）。ここでは、保持時間を 3, 20, 60 時間と変えて寿命への影響を調べた。(2)保管時間の影響を調べる実験では保持時間を 20 時間とした。

表 4.1 保持実験および保管実験の条件

(1)保持実験	膜の性状	かさ密度	3.2, 4.3 g/cm <sup>3</sup>
		膜厚	0.7μm
	保持の条件	保持時間	3, 20, 60 時間
		湿度	10±1%RH
(2)保管実験	膜の性状	かさ密度	2.6, 2.8, 3.7, 4.3 g/cm <sup>3</sup>
		膜厚	0.7μm
	保持の条件	保管時間	0~50 日
		湿度	30±10%RH

保管前後の膜被覆ローラの表面観察には FE-SEM を、組成分析には SIMS と EPMA を用いた。SIMS (PHI 製, ADEPT1010) は、一次イオン源として Cs<sup>+</sup>イオンを用い、膜厚方向の元素分布 (酸素, 水素など) を測定した。

潤滑特性測定装置をシリカゲルと共にケースで覆った後の湿度の変化を図 4.1 に示す。本研究の標準的な湿度の変化パターンである。湿度の狙い値は 10±1%RH である。240 分 (=4 時間) 程度で 11%RH になり、20 時間後にほぼ 10%RH ちょうどになっている。

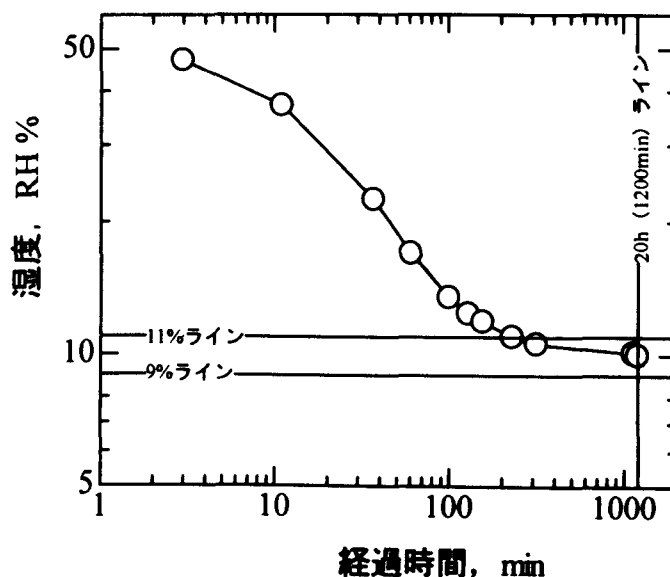


図 4.1 潤滑特性測定装置の湿度の変化

### 4.3 実験結果

#### 4.3.1 寿命に及ぼす保持時間の影響

密度 3.2g/cm<sup>3</sup> の膜を試験した結果を図 4.2 に示す。保持時間が 2h の場合、寿命は 200m 以下であるが、保持時間を 18h に長くすると 1200m, 60h にすると 1800m と、寿命は明瞭に増加している。図 4.1 より、湿度の低下は保持時間 4h でほぼ飽和することが分かっているので、保持時間 4h 以上で生じる寿命差は膜内部の湿度の抜け具合に関係すると考えられる。密度 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜を試験した結果を図 4.3 に示す。この場合も同様に保持時間の増加に伴い寿命は延長している。これらの結果から、試験は保持時間を一定にする必要があることが分かる。1 日が 24 時間であることから、試験

の都合上、保持時間を 20h に決めた。以後の潤滑特性測定試験の保持時間は全て 20h である。

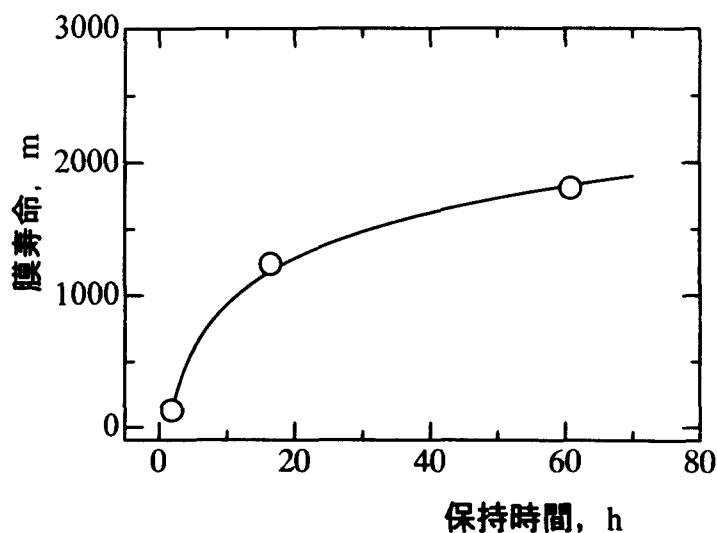


図 4.2 寿命に及ぼす保持時間の影響 (密度:  $3.2\text{g/cm}^3$ )

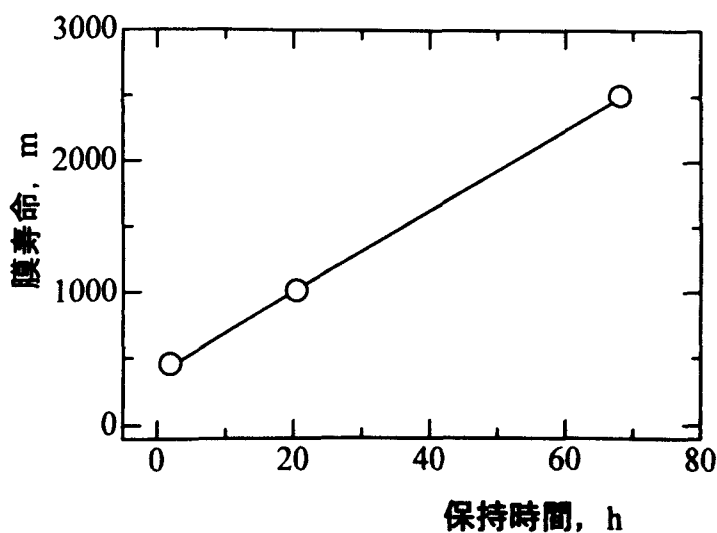


図 4.3 寿命に及ぼす保持時間の影響 (密度:  $4.3\text{g/cm}^3$ , バイアス有り)

#### 4.3.2 寿命に及ぼす保管時間の影響

大気湿度下での保管による膜被覆ローラの寿命の変化は、膜のかさ密度によって図 4.4 のように、2つのパターンをとることが分かった。

- ・かさ密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の以下の膜の寿命は保管時間に従い低下する。
- ・かさ密度  $4.3\text{g/cm}^3$  の膜は一旦増加した後、再び初期値近傍まで低下する。

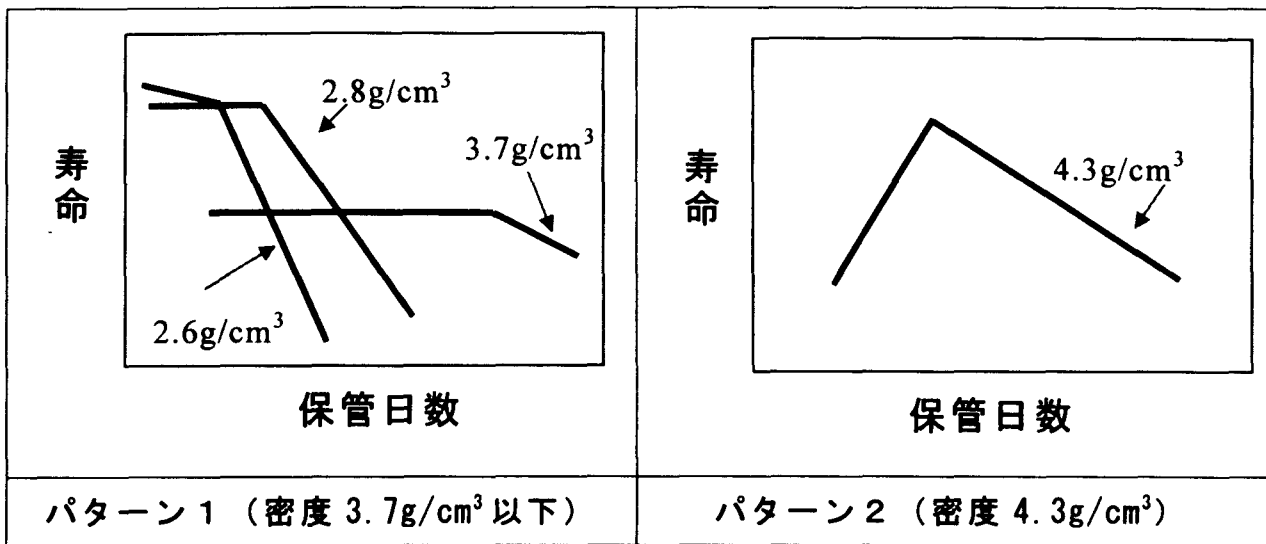


図 4.4 大気湿度下での保管時間による寿命の変化パターン

(1) かさ密度 3.7g/cm<sup>3</sup> 以下の膜被覆ローラ

密度 2.6g/cm<sup>3</sup> の膜被覆ローラの潤滑特性測定例を図 4.5 に示す。安定期のロードセル出力は保管時間の影響を受けていないが、寿命は保管時間と共に短くなっている。密度 2.6 と 2.8g/cm<sup>3</sup> の膜被覆ローラについて保管による寿命への影響をまとめた結果を図 4.6 に示す。密度が小さいほど寿命が低下し始める保管日数が短い。密度 3.7g/cm<sup>3</sup> の被覆ローラの保管と寿命の関係を図 4.7 に示す。密度 3.7g/cm<sup>3</sup> の膜被覆ローラの寿命は保管日数 13 日までは低下しなかったが、50 日後では初期値の約 65%まで低下した。

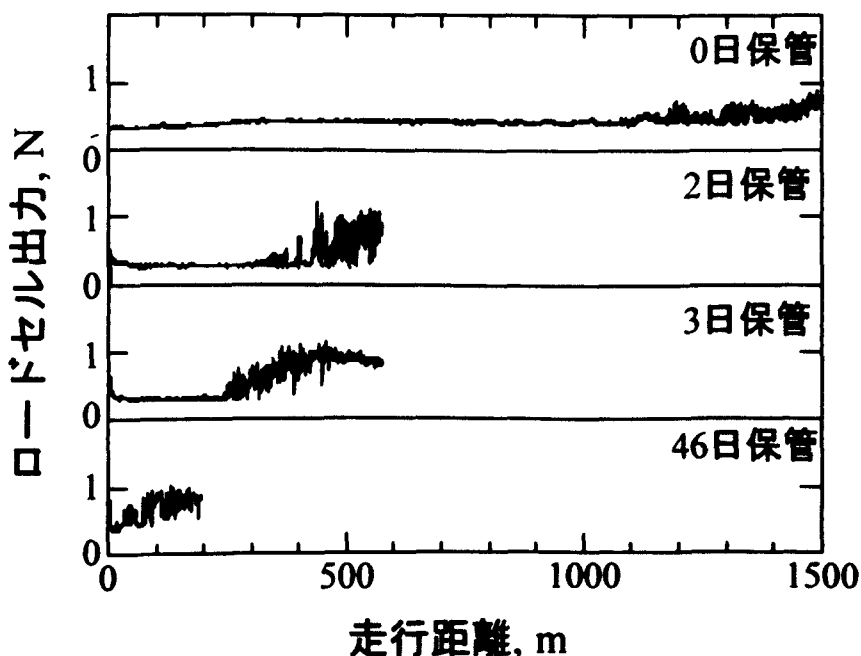


図 4.5 大気湿度下での保管による潤滑特性測定例 (密度 2.6g/cm<sup>3</sup>)



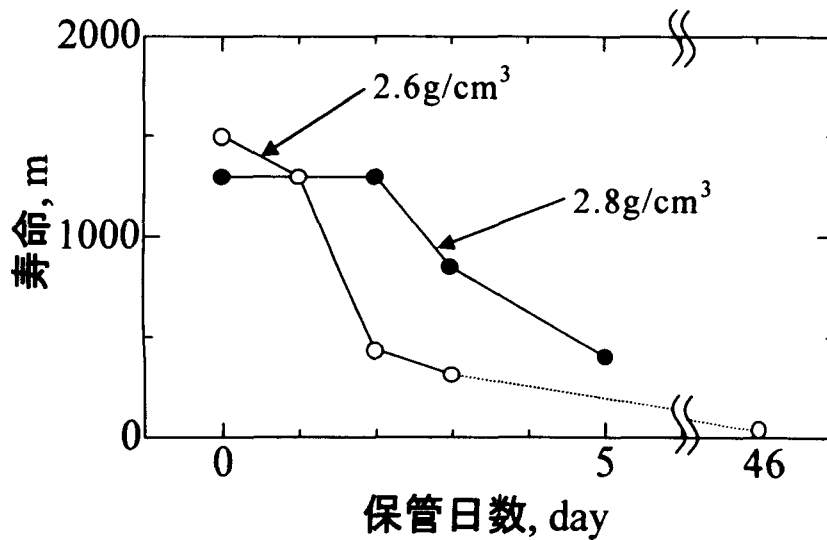


図 4.6 大気湿度下での保管時間と寿命の関係 (密度 2.6, 2.8g/cm<sup>3</sup>)

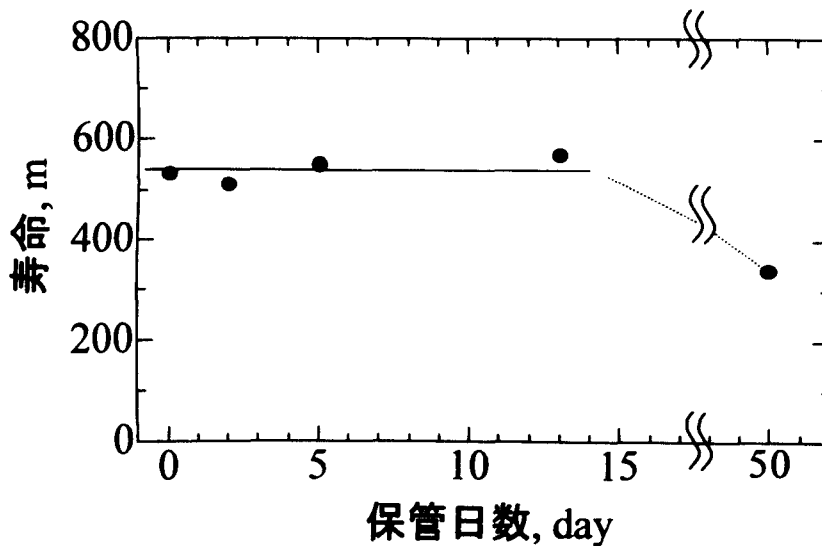


図 4.7 大気湿度下での保管時間と寿命の関係 (密度 3.7g/cm<sup>3</sup>)

## (2) かさ密度 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜被覆ローラ

密度 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜被覆ローラの大気湿度下での保管による潤滑特性の変化を図 4.8 に示す。寿命に至るまでの走行距離が保管日数に対して単純に増加していないことが分る。保管日数に対する寿命の変化をまとめた結果を図 4.9 に示す。寿命は保管日数と共に一旦増加してその後低下して初期値に近づいている。

以上の結果から、密度 2.6, 2.8, 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜のうち、寿命に対する保管の影響が最も小さい膜は密度 3.7g/cm<sup>3</sup> の膜であると結論できる。

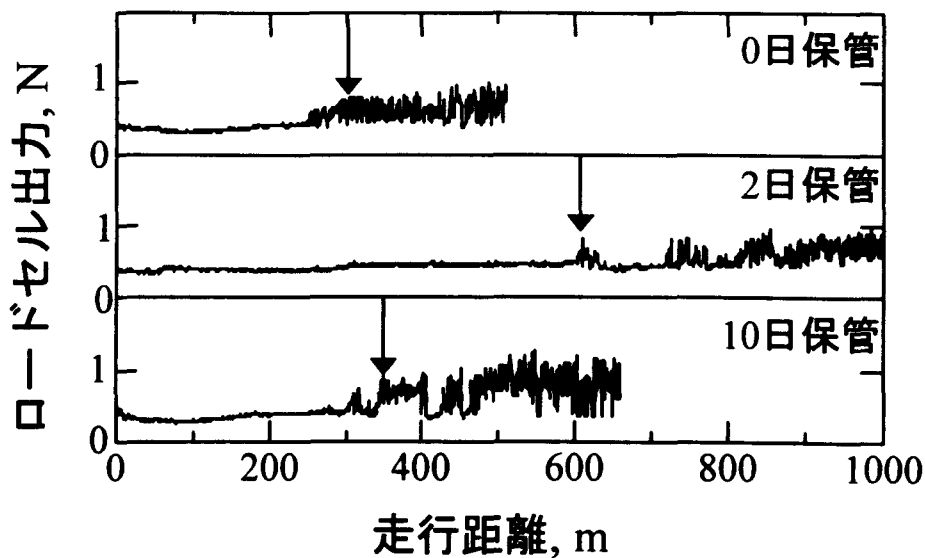


図 4.8 大気湿度下での保管による潤滑特性測定例 (膜密度  $4.3\text{g/cm}^3$ )

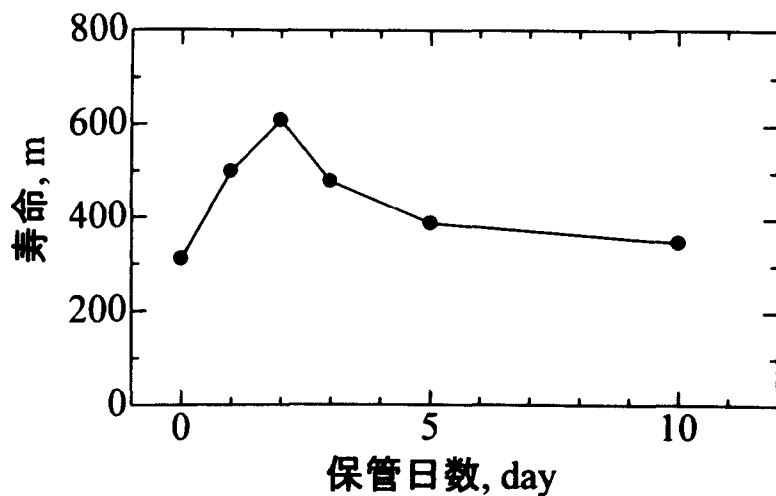


図 4.9 大気湿度下での保管時間と寿命の関係 (膜密度  $4.3\text{g/cm}^3$ )

#### 4.4 考察

##### 4.4.1 かさ密度 $3.7\text{g/cm}^3$ 以下の膜被覆ローラ

大気湿度下の保管により寿命が低下する理由を考察する。密度  $2.6\text{g/cm}^3$  の膜について、保管前後の酸素の深さ方向分析結果(SIMS)を図 4.10 に示す。検出イオンは  $^{18}\text{O}$  である。スパッタリング時間 550~700 秒間は膜とローラとの界面部である。膜表面より内部の酸素濃度が高い事と、空气中保管により膜中に含まれる酸素が界面部まで一様に増加している事が分った。

試料表面の酸化状態を調べるために、密度  $2.6\text{g/cm}^3$  の試料を 46 日間保

管して SEM で観察した。観察結果を図 4.11 に示す。46 日保管の試料表面には白濁物質が無数に存在している。46 日保管試料を拡大観察した結果を図 4.12 に示す。変質部の大きさは、 $2\sim 3\mu\text{m}$  で、この部分は膜の表層部がめくれた状態になっている。EPMA による組成分析結果では変質部は、変質部以外に比べ酸素だけが多くなっていた。従って、大気湿度下での保管により空隙部内壁の膜が酸化されて体積膨張を生じ、表層の膜を押し上げた状態になっていると考えられる。この膜の空隙率は 45% である。低密度膜ほど寿命低下が速く起こるのは、空隙が多いためと思われる。

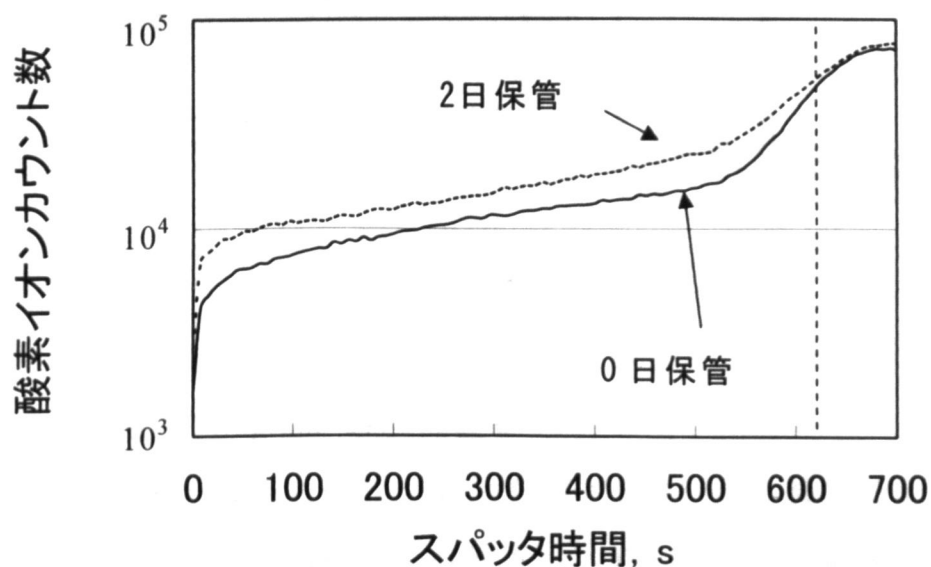


図 4.10 酸素の深さ方向分析 ( $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ )

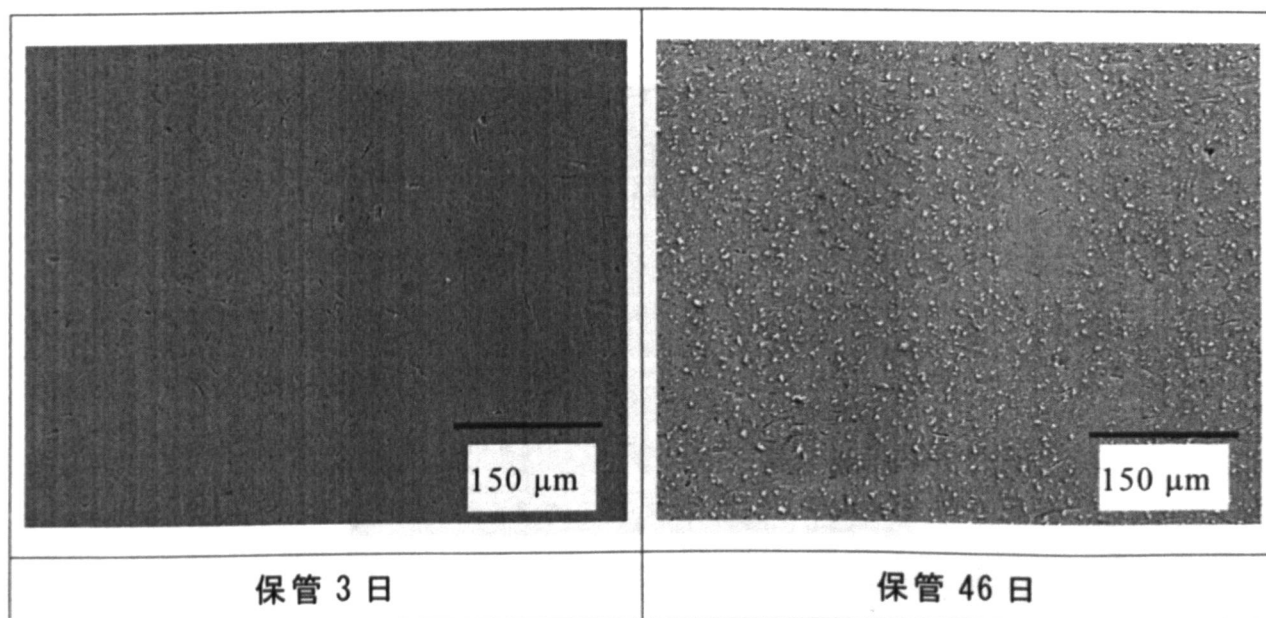


図 4.11 保管後試料の表面 ( $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ )

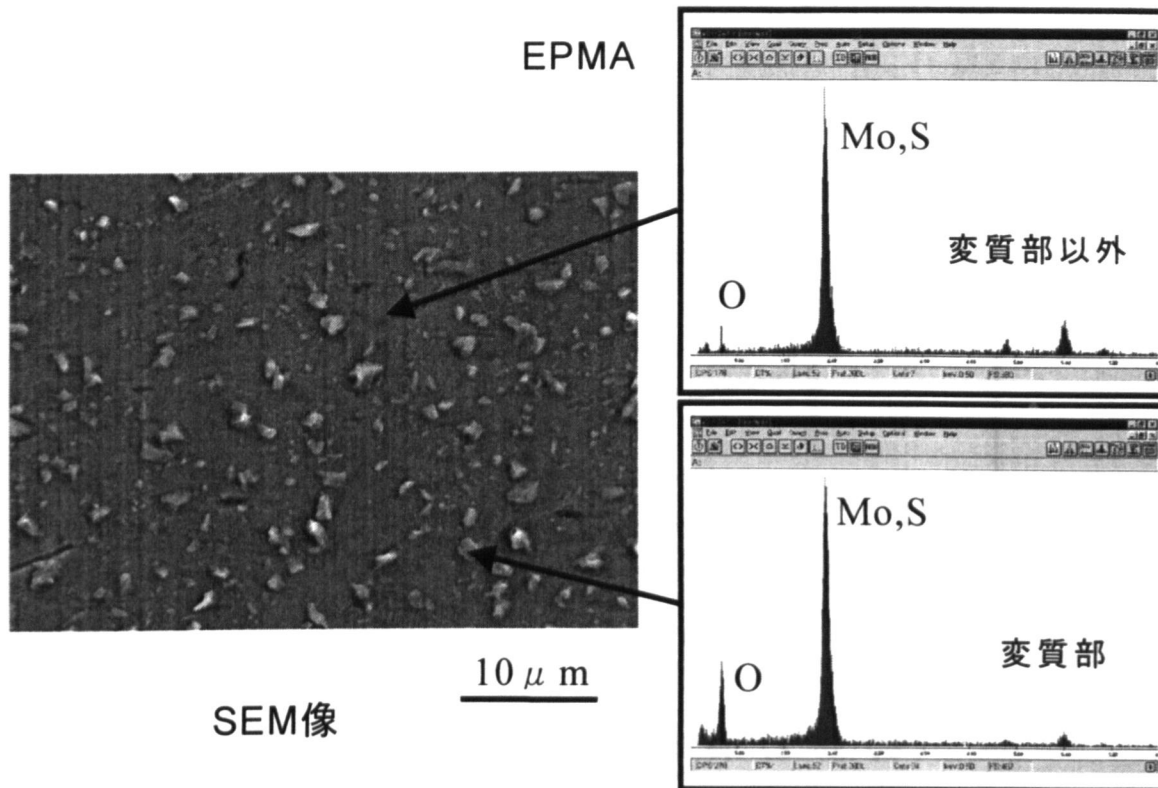


図 4.12 保管後試料の表面 ( $2.6\text{g}/\text{cm}^3$ , 46 日保管)

#### 4.4.2 かさ密度 $4.3\text{g}/\text{cm}^3$ の膜被覆ローラ

37 日保管後の試料表面観察結果を図 4.13 に示す. 異常は認められない. 空气中保管前後の SIMS による酸素 ( $^{18}\text{O}$ ) の深さ方向分析結果を図 4.14 に示す. 膜中の酸素が増加しているのは界面部だけであり, しかも界面部の膜側の増加が大きい. 恐らく界面部の膜側が酸化しており, その厚さは

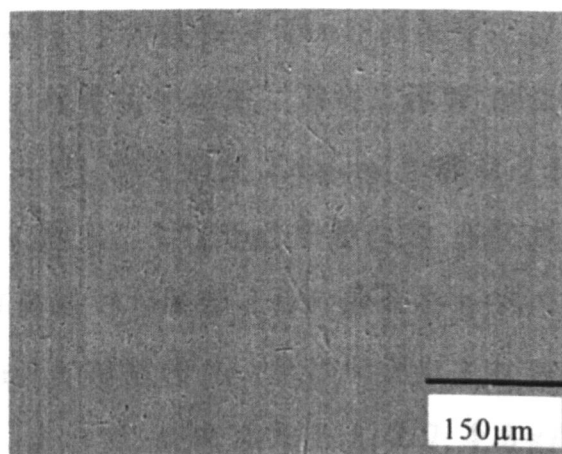


図 4.13 保管後試料の表面 ( $4.3\text{g}/\text{cm}^3$ , 37 日保管)

0.2 $\mu\text{m}$  弱と見積もられ、この現象が寿命変化に関連していると考えられる。

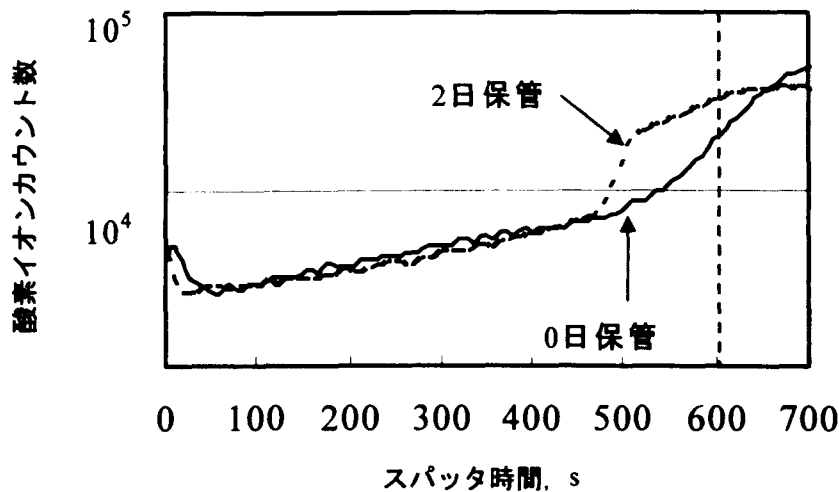


図 4.14 酸素の深さ方向分析 (2.6g/cm<sup>3</sup>)

#### 4.5 結言

潤滑特性測定の予備実験、および膜寿命に及ぼす大気湿度下での保管の影響を調べ、以下の結論を得た。

- (1) 10%RH の大気湿度下での保持時間を長くすると寿命は長くなる。従って、潤滑特性測定の本実験では保持時間を 20h と決め、相対評価できるようにする。
- (2) 30%RH の大気湿度下での保管時間が及ぼす寿命への影響は膜の密度により 2 つのパターンをとる。
  - ① 密度 3.7g/cm<sup>3</sup> 以下の膜被覆ローラは保管により寿命が低下し、密度が低いほど保管劣化が速く進む。保管 0 日の寿命の半分以下の寿命になるまで、かさ密度 2.6g/cm<sup>3</sup> の膜は 2 日、2.8g/cm<sup>3</sup> の膜は 4 日であるのに対し、3.7g/cm<sup>3</sup> の膜は 2 週間の保管では寿命低下せず、50 日経過後でも保管 0 日の寿命の 65%の寿命を維持する。
  - ② 密度 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜被覆ローラは保管により寿命が一旦増加したあと減少する。よって、密度 2.6、2.8、3.7、4.3 g/cm<sup>3</sup> のうち、3.7g/cm<sup>3</sup> の膜が大気湿度下で寿命の変化が少ないと結論できる。

## 第5章 寿命に及ぼす膜厚の影響

### 5.1 緒言

寿命と膜厚の関係については 1.9.4 項で述べたとおり様々な報告がある。すなわち、①寿命は膜厚に依存しない、②膜厚の指数関数になる、③膜厚のべき関数になる、④最適膜厚がある、と研究者によって相反する報告がなされている。そこで本章では膜性状の中でかさ密度に着目し、寿命に及ぼす膜厚の影響を調べた。

### 5.2 実験方法

基板には潤滑特性測定用のローラと、膜の形態観察用のガラス平板を用いた。ローラの膜厚 ( $0.07\sim 0.83\mu\text{m}$ ) は成膜時間 (最長 7 時間) によって調整した。投入電力とターゲット-基板間距離は第 2 章の条件と同じにした。各試料を作製したときのアルゴン分圧と形成した膜の空隙率を表 5.1 に示す。密度が  $2.8\text{g/cm}^3$  以下の試料は空隙率が 40%以上と大きい。

表 5.1 二硫化モリブデンスパッタ膜の性状

Ar pressure (Pa)	Density ( $\text{g/cm}^3$ )	Proportion of void (%)
1.7	4.3	6
3.0	3.7	20
6.7	2.8	40
10	2.6	45

膜形成後のローラはスパッタ装置から取り出し、直ちに真空パックに封入した。成膜中にローラの温度は上昇し、約 2 時間で 323K 程度に達して安定する。従って、成膜時間が短く膜厚が薄い試料は、成膜時間が長く膜厚が厚い試料よりも 323K の温度環境下で加熱される時間が短い。その結果、結晶化に差違がでる可能性がある。そこで、加熱条件を合わせるために 323K の炉中で真空パックのまま試料を加熱し、膜厚が最大の試料と同じ加熱時間になるように不足分を補った。

潤滑特性測定は、湿度を 8~11 %RH とした以外、第 3 章と同じ条件で実施した。

膜厚は、膜被覆ローラを切断し、その断面をFE-SEMで観察することによって求めた。試験後の膜の損傷形態を調べるため、FE-SEMで表面および断面を観察し、EPMAを用いて組成を分析した。

### 5.3 実験結果

密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜の試験結果の一例を図 5.1 に示す。  $0.83\mu\text{m}$  の試料は  $0.22\mu\text{m}$  の試料と比べ4倍ほど膜厚が厚いが、寿命は530mと、膜厚  $0.22\mu\text{m}$  の410mに比べ2割程度しか延びないことが分かる。一方、密度  $2.8\text{g/cm}^3$  の膜(図 5.2)では、2倍程度の膜厚の増加が10倍以上の寿命をもたらしている。寿命前の低く安定している期間の摩擦係数は、試験した全ての試料において  $0.03\sim 0.06$  であった。なお、試料ごとの有意差は認められなかった。

試料ごとに膜厚と寿命の関係を整理した結果を図 5.3 に示す。密度  $3.7, 4.3\text{g/cm}^3$  の膜は、膜厚  $0.2\mu\text{m}$  までは膜厚の増加と共に延びるが、  $0.2\mu\text{m}$  以上ではほぼ一定である。一方、密度  $2.6, 2.8\text{g/cm}^3$  の膜は、膜厚が  $0.4\mu\text{m}$  以下の時は密度  $3.7, 4.3\text{g/cm}^3$  の膜より寿命が短く、膜厚が厚くなると密度  $3.7, 4.3\text{g/cm}^3$  の膜より寿命が長くなる。特に膜厚  $0.6\mu\text{m}$  以上では指数関数的に寿命は増大している。

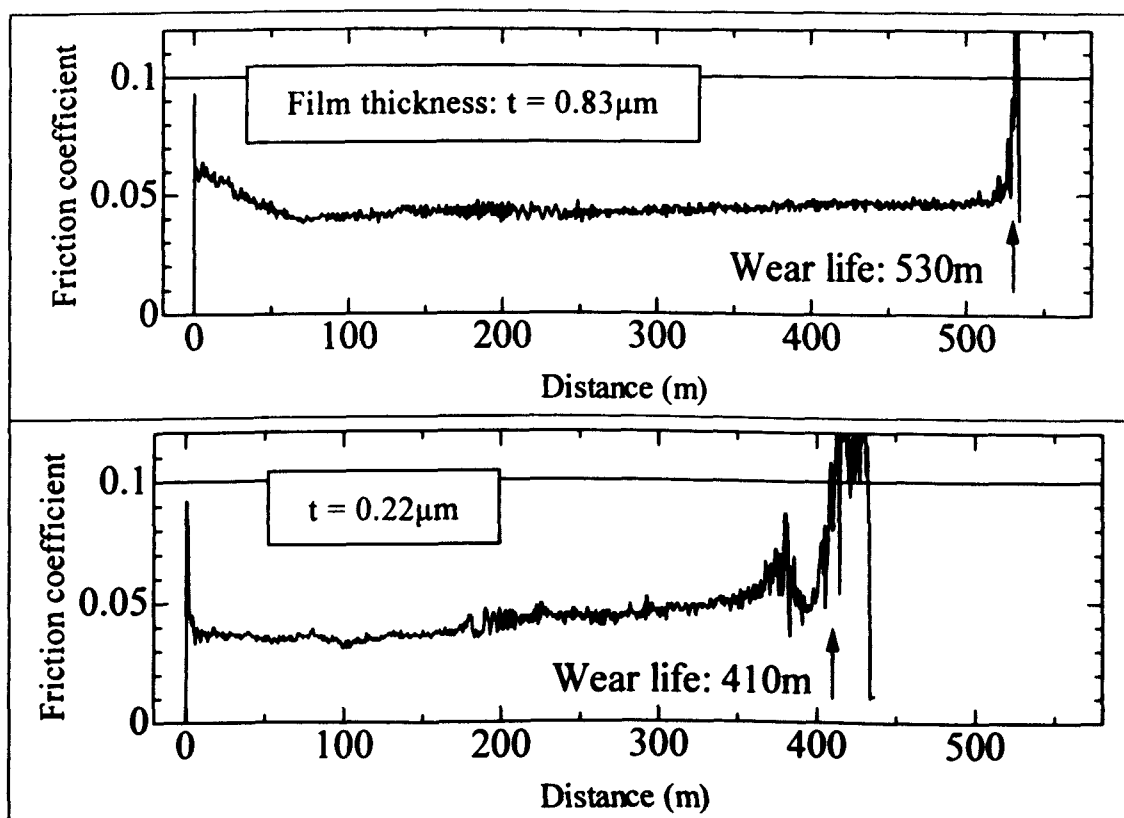


図 5.1 潤滑特性の測定例 (密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜)

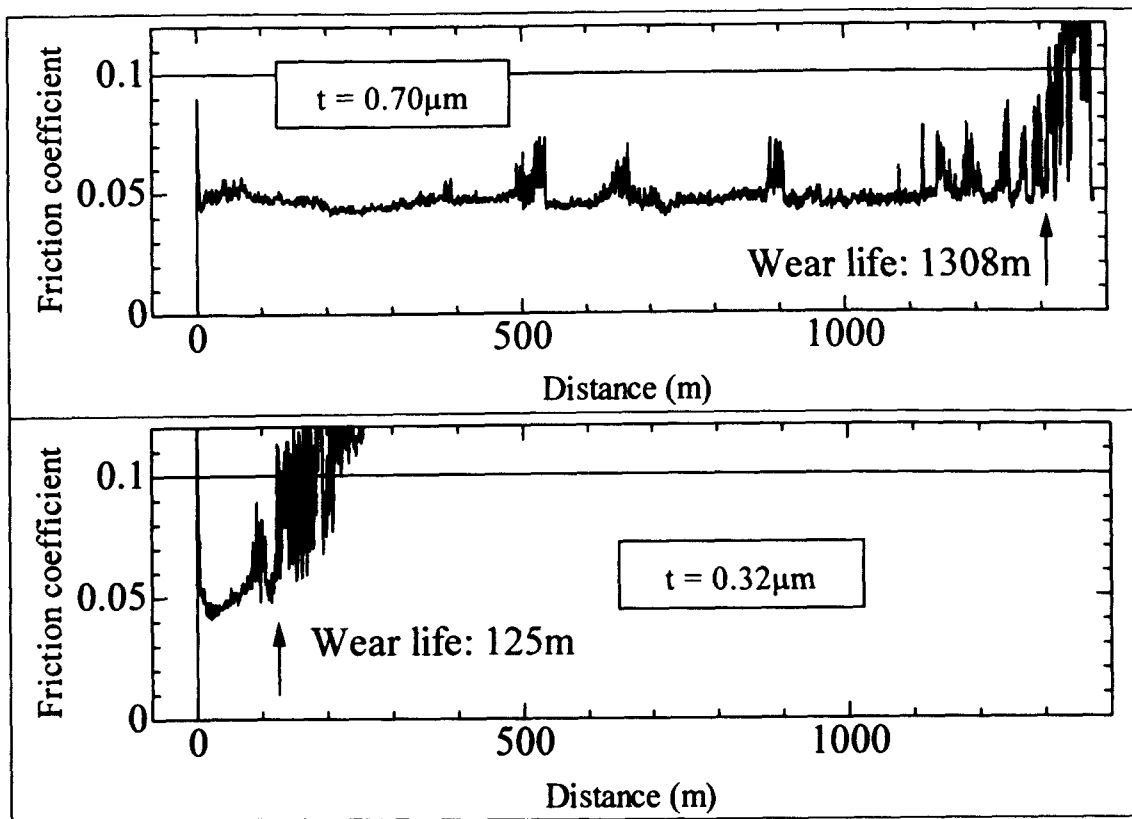


図 5.2 潤滑特性の測定例 (密度  $2.8\text{g/cm}^3$  の膜)

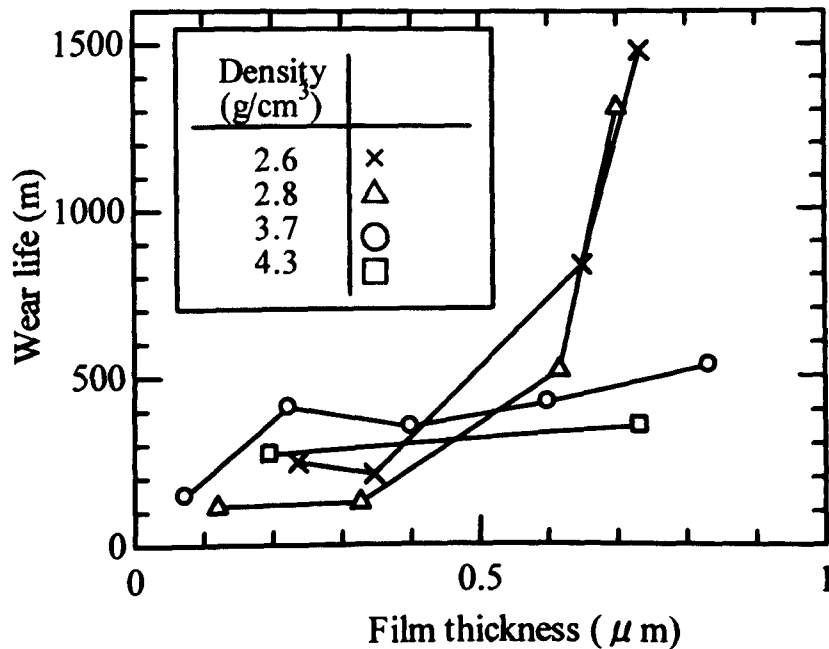


図 5.3 種々密度の膜の膜厚と寿命の関係

#### 5.4 考察

寿命傾向が密度  $2.6, 2.8\text{g/cm}^3$  と  $3.7, 4.3\text{g/cm}^3$  で分かれた。



各アルゴン分圧で作製した膜の X 線回折パターンを示す図 2.22 から、(10・1)面の回折強度と、(11・0)面と(00・2)面の回折強度比を抜き出し、図 5.4 に示す。密度 2.6, 2.8g/cm<sup>3</sup> の膜と 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜は結晶配向性の観点で明瞭にグルーピングできる。測定には入射角 1.5° 固定の薄膜用 XRD を用いているため、2.3.4 項で説明したとおり、密度 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の膜は C 軸が基板面に対して垂直またはやや斜めに強く配向している、密度 2.6, 2.8g/cm<sup>3</sup> の膜は C 軸が基板面に対して垂直またはやや斜めに弱く配向している、と言える。

以下の項では密度 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> のグループを高密度膜、密度 2.6, 2.8g/cm<sup>3</sup> のグループを低密度膜と呼び、それぞれ考察していく。

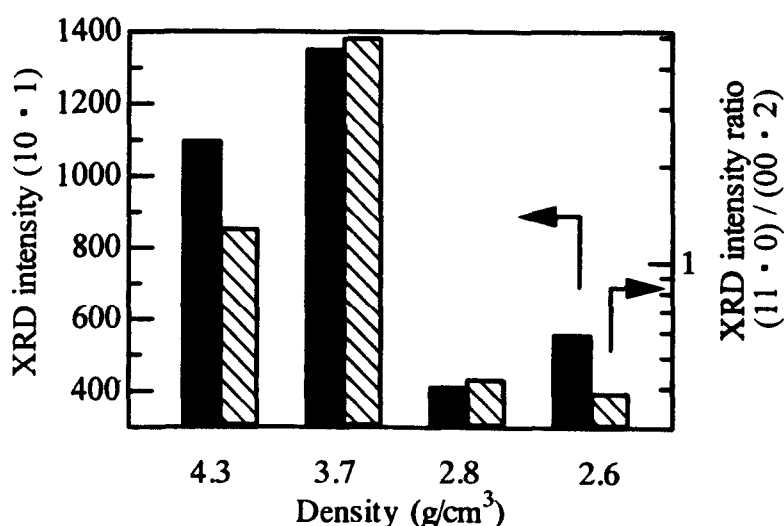


図 5.4 二硫化モリブデンスパッタ膜の X 線回折強度 (薄膜用 XRD で測定)

#### 5.4.1 高密度膜の寿命特性

高密度膜の断面を FE-SEM で観察した。図 5.5 から分かるように、膜の形態は基板との境界部から表面まで一様な粒状晶となっている。

膜の損傷形態を調べるため、密度 3.7g/cm<sup>3</sup>、膜厚 0.83μm の膜で、寿命の 2% または 38% で試験を中断した場合の摺動痕 (図 5.6) を SEM 観察した。また摺動痕の断面形状を類推するため EPMA で線分析を行った (分析位置は SEM 像中の白線部分)。寿命の 2% 時点の SEM 像と EPMA の結果を図 5.7 に示す。SEM 像から、膜の損傷が全く無い所 (a) と、既に一部が剥離している部分 (b) があることが分かる。また、(b) の EPMA の結果で、Mo と S の信号強度がほぼゼロに低下する

に伴い、下地材の Fe の信号強度が上昇していることから、一部の箇所では膜がほぼ無くなっていることが確認される。寿命の 38% 時点の SEM 像と EPMA の結果を図 5.8 に示す。図 5.8 (a) の EPMA の結果は摺動部の断面が谷の様な形状になっていることを示している。谷底部の Mo と S の信号強度がかなり小さいことから、単純な摩耗ではない損傷が生じていると考えられる。場所によって状況は異なり、谷底付近までの損傷が右側だけの箇所 (b) もあり、損傷が不連続に生じていることが分かる。

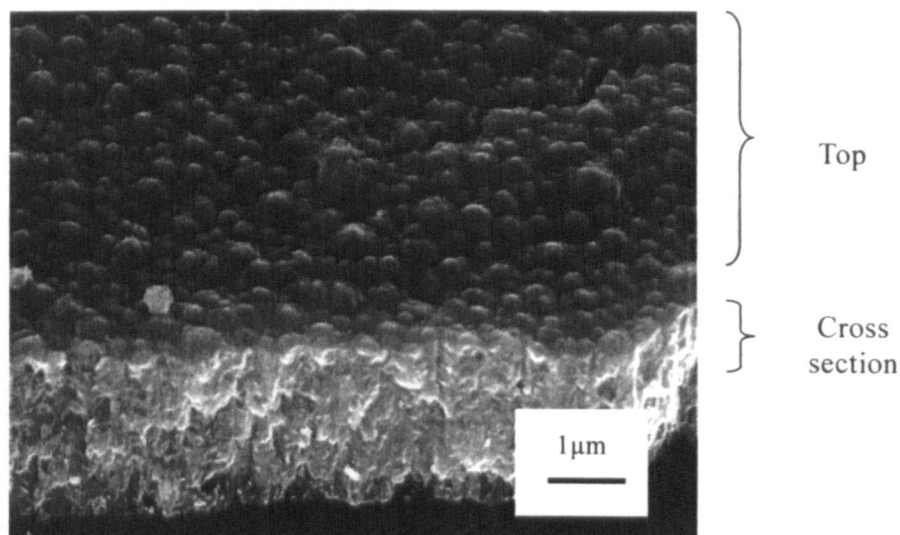


図 5.5 二硫化モリブデンスパッタ膜の形態  
(ガラス上に形成した密度  $3.7\text{g/cm}^3$  膜)

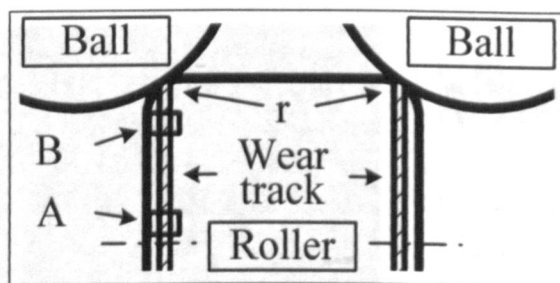
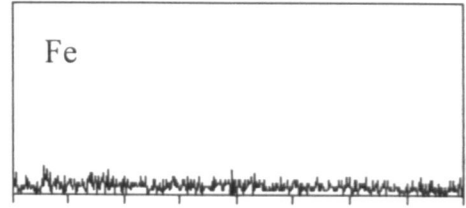
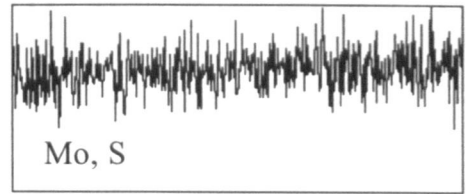
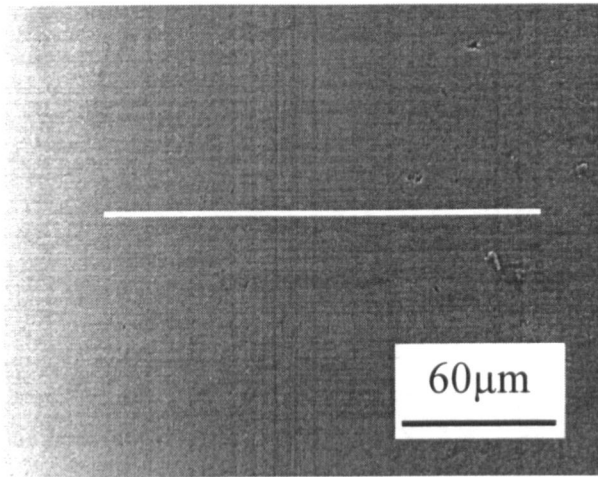
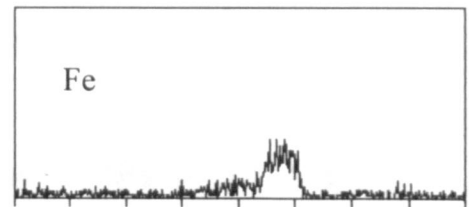
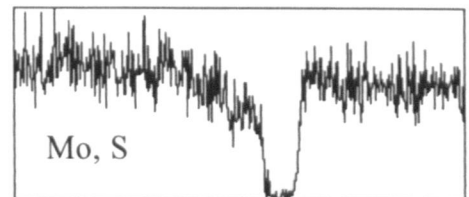
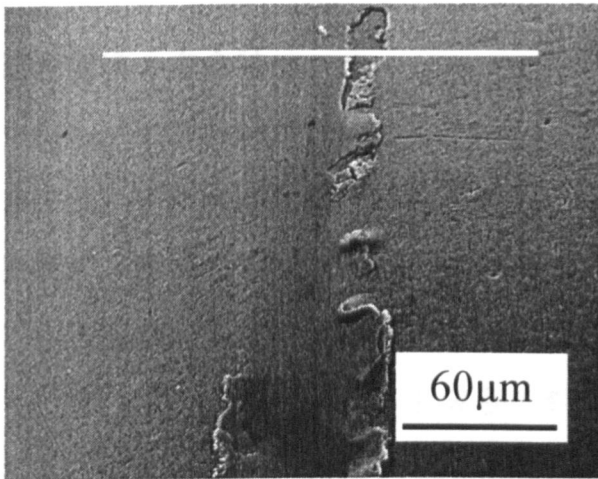


図 5.6 摺動痕  
(A, B 点を SEM と EPMA で分析)

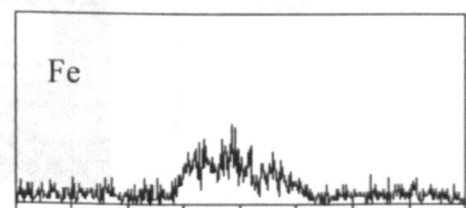
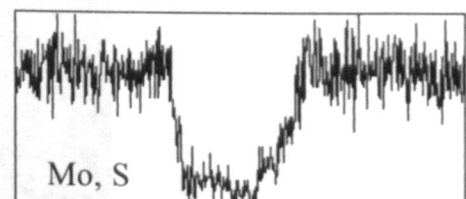
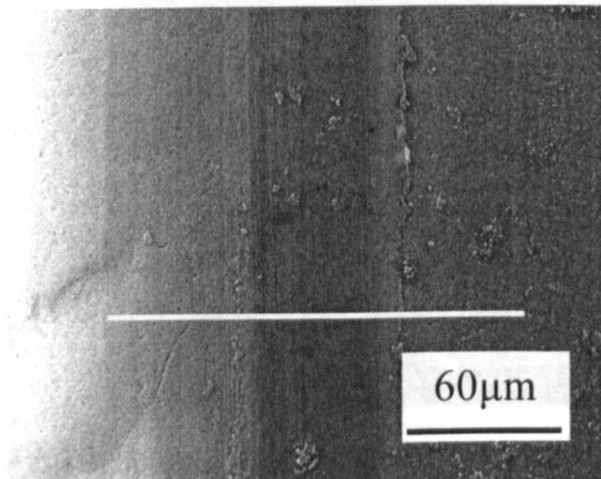


(a) Point A

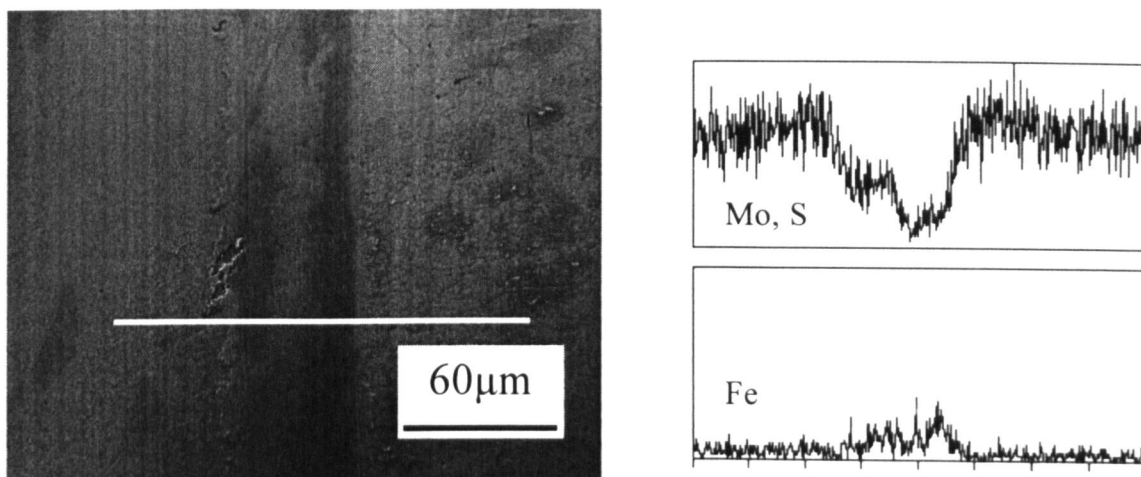


(b) Point B

図 5.7 寿命の 2% で試験中断した試料の摺動痕 (密度  $3.7\text{g/cm}^3$ ,  $t = 0.83\ \mu\text{m}$ )



(a) Point A



(b)Point B

図 5.8 寿命の 38%で試験中断した試料の摺動痕（密度  $3.7\text{g/cm}^3$ ,  $t = 0.83\mu\text{m}$ ）

#### 5.4.2 低密度膜の寿命特性

密度  $2.8\text{g/cm}^3$  の試験片断面の SEM 観察結果を図 5.9 に示す。粒状晶が細かいことを除けば、高密度膜と同じ形態である。図 5.10 は密度  $2.8\text{g/cm}^3$ 、膜厚  $0.62\mu\text{m}$  の膜を試験し、寿命の 2%の時点で SEM 観察した結果である。Mo と S の信号強度の低下から膜厚の変化が認められるが、図 5.7 (b) で見られたような膜の剥離は生じていない。図 5.11 は図 5.10 と等価の試料を切断して摺動痕付近を観察した結果である。摺動痕付近の膜は幅  $30\mu\text{m}$  に渡って 40~50%程度にまで薄くなっているが、剥離せず残存していることが分かる。

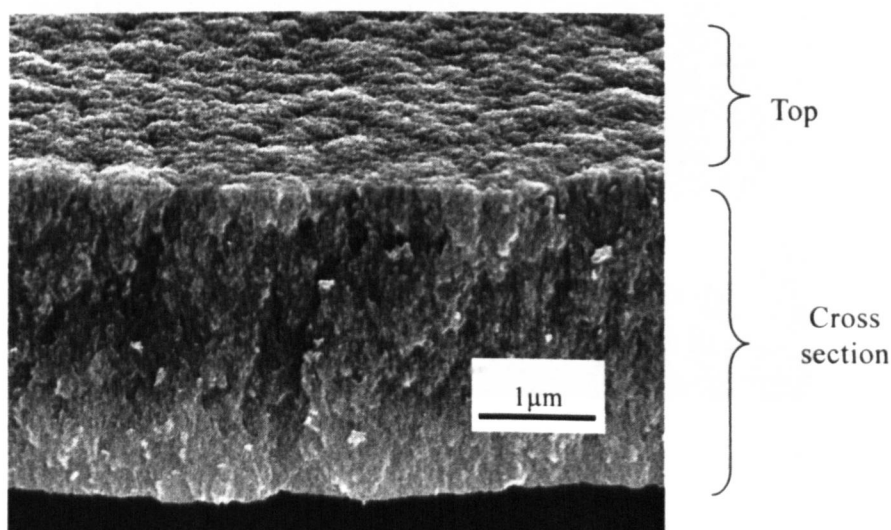


図 5.9 二硫化モリブデンスパッタ膜の形態  
（ガラス上に形成した密度  $2.8\text{g/cm}^3$  膜）

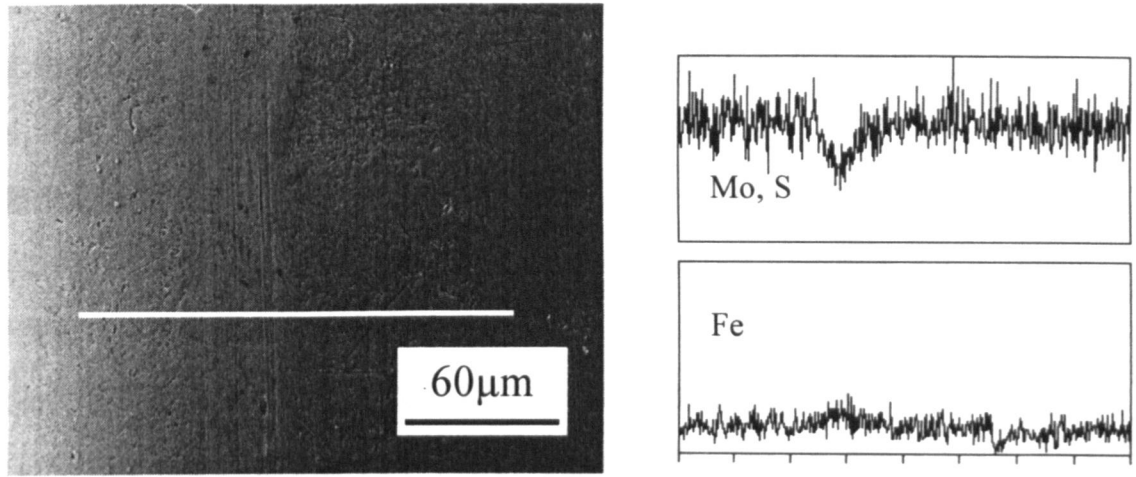


図 5.10 寿命の 2%時点の摺動痕 (密度  $2.8\text{g/cm}^3$ ,  $t = 0.62\ \mu\text{m}$ )

図 5.4 で低密度膜は強い膜に比べ C 軸が基板面に対して垂直あるいは垂直に近い方向に配向している割合が少ないことを示した.  $\text{MoS}_2$  の表面エネルギーは結晶面によって大きく異なり,  $(10\cdot0)$  面が  $(00\cdot1)$  面より約 30 倍大きい<sup>(1)</sup>. よって低密度膜は高密度膜よりも基板に対する密着力が大きいと考えられる. これが低密度膜に剥離が生じなかった理由と考えられる.

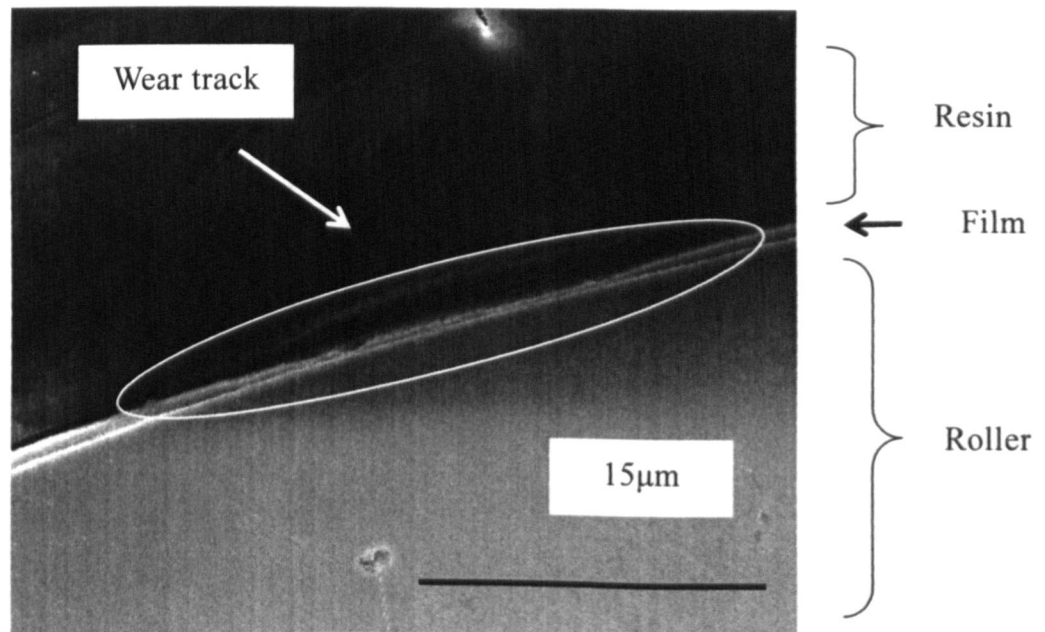


図 5.11 寿命の 2%時点の膜の断面 (密度  $2.8\text{g/cm}^3$ ,  $t = 0.62\ \mu\text{m}$ )

## 5.5 結 言

ローラに被覆した二硫化モリブデンスパッタ膜の膜厚と寿命の関係について、密度を 2.6, 2.8, 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の 4 水準設定して調べた結果、膜厚と寿命の関係は、膜の結晶配向性に大きく依存することが明らかになった。すなわち、

- (1) 基板面に対し C 軸が垂直またはやや斜めに強く配向している密度 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の高密度膜は、摺動による剥離が容易に生じ、ある膜厚以上での寿命はほぼ一定となる。言い換えれば、膜厚の変動に対し寿命が安定である。
- (2) 基板面に対し C 軸が垂直またはやや斜めに弱く配向している密度 2.6, 2.8g/cm<sup>3</sup> の低密度膜は、摺動によって剥離が生じ難く、寿命は膜厚と共に増加する。

## 参考文献

- (1) Brundnyi, A. I., Karmadonov, A. F., Structure of Molybdenum Disulphide Lubricant Film, Wear, 33(1975), 243-249.

## 第6章 寿命到達メカニズム

### 6.1 緒言

前章でC軸が基板面に垂直またはやや斜めに傾いて強く配向している膜の一部で剥離現象が観察された。一方、二硫化モリブデン焼成膜を高荷重領域で摩擦試験した場合、基材との間で剥離を生じる現象が主体となって寿命に至る事が報告されている<sup>(1)</sup>。

基材上に被覆した固体潤滑膜はヘルツ接触と滑り摩擦により基板との界面に最大の剪断応力が繰り返し印加される。膜と界面の密着力に比べこの繰り返し応力が無視できないほど大きい場合、膜の寿命は疲労で決まるという仮説が成り立つ。

そこで本章では、膜厚を変えて摩擦力と寿命までの繰り返し回数を調べた。

### 6.2 実験方法

摩擦力と寿命に至るまでの摩擦回数の関係を求めるためには、摩擦試験時の摩擦力を変えた実験を行う必要がある。その方策として表 6.1 に示すように、①一定荷重のもとで湿度(4~52%RH)を変える方法と、②一定湿度のもとで荷重(0.88~2.9N)を変える方法を用いた。湿度と荷重以外は第3章と同じ試験条件である。試料は密度 $3.7\text{g/cm}^3$ の配向性の強い膜を用いた。膜厚は $0.28\sim 0.78\mu\text{m}$ である。摺動部の状況をFE-SEMとEPMAで調べた。

表 6.1 摩擦力を変えるために設定した試験条件

	試験条件①	試験条件②
荷重	1.7N	0.88~2.9N
湿度	4~52%RH	7%RH

### 6.3 実験結果および考察

各湿度環境下にて膜厚 $0.6\mu\text{m}$ 試料の潤滑特性を測定した例を図 6.1 に示す。湿度によって寿命と安定期の摩擦係数が異なっている。湿度と安定期の摩擦係数の関係を図 6.2 に、7%RH湿度における安定期の摩擦係数と膜厚の関係を図 6.3 に示す。文献<sup>(2)</sup>に見られるように湿度が高くなると摩擦係数は増加する。また、摩擦係数は膜厚の増加と共に大きくなっている。

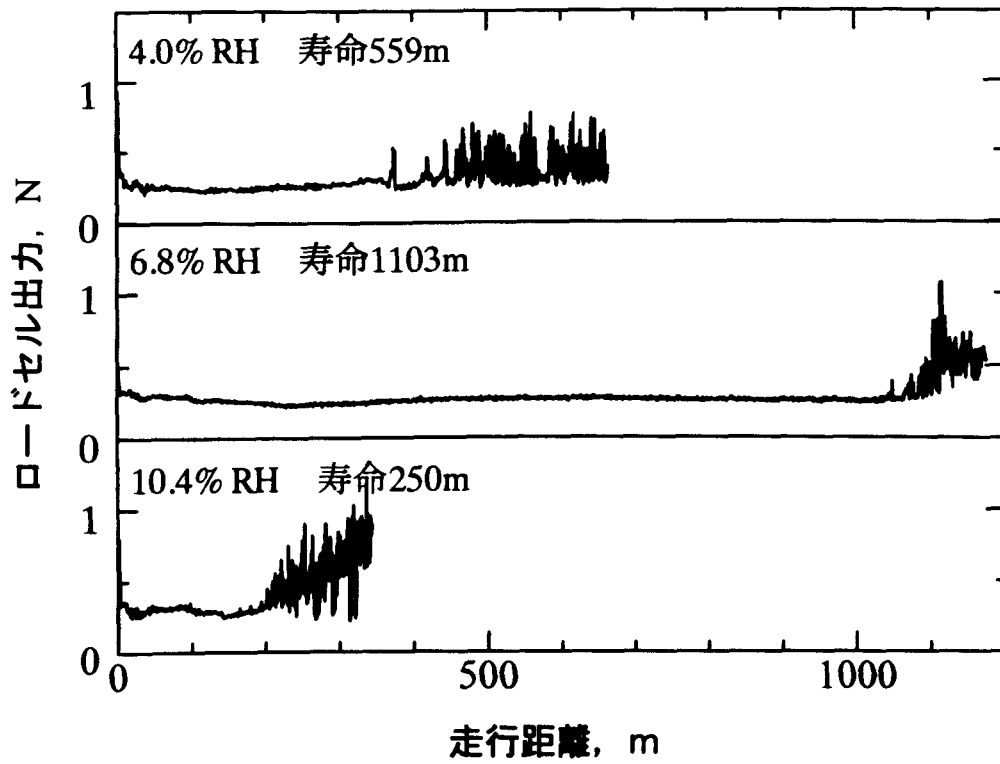


図 6.1 各湿度雰囲気下における潤滑特性測定例  
(荷重 1.7N, 膜厚 0.6  $\mu\text{m}$ )

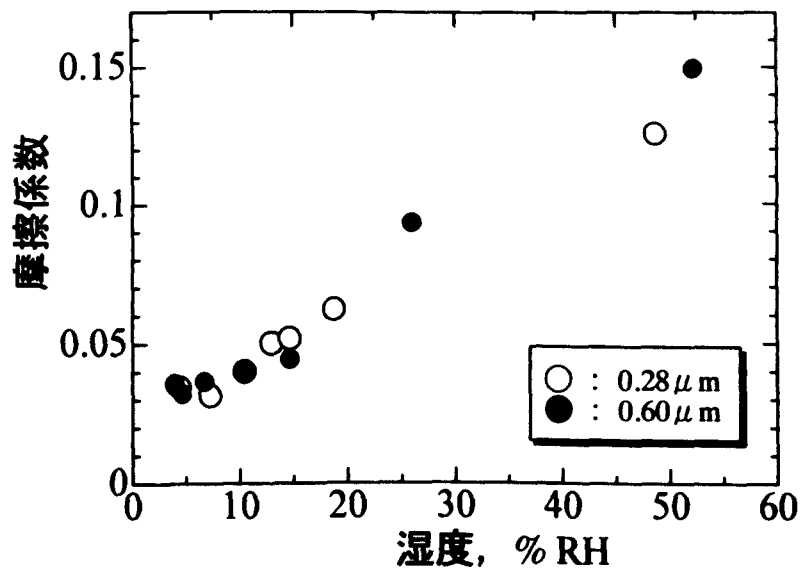


図 6.2 MoS<sub>2</sub> スパッタ膜の摩擦係数に及ぼす湿度の影響



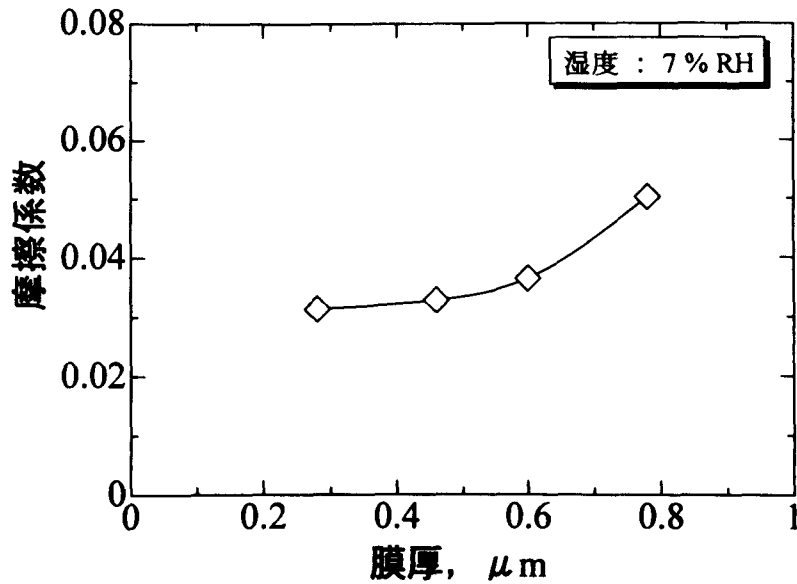


図 6.3 MoS<sub>2</sub>スパッタ膜の摩擦係数に及ぼす膜厚の影響

湿度と寿命の関係をまとめた結果を図 6.4 に示す。膜厚が 0.46 $\mu\text{m}$  の試料は 0.28 $\mu\text{m}$  と、0.78 $\mu\text{m}$  の試料は 0.6 $\mu\text{m}$  とデータが殆ど重なっているので図示していない。膜厚が 0.6 $\mu\text{m}$  の試料は 10%RH から 7%RH 湿度になると寿命が急増しているが、0.28 $\mu\text{m}$  の試料にはその傾向は見られない。湿度 7%RH と 10%RH における膜厚と寿命との関係を図 6.5 に示す。湿度 10%RH における寿命は膜厚によらずほぼ一定となっている。

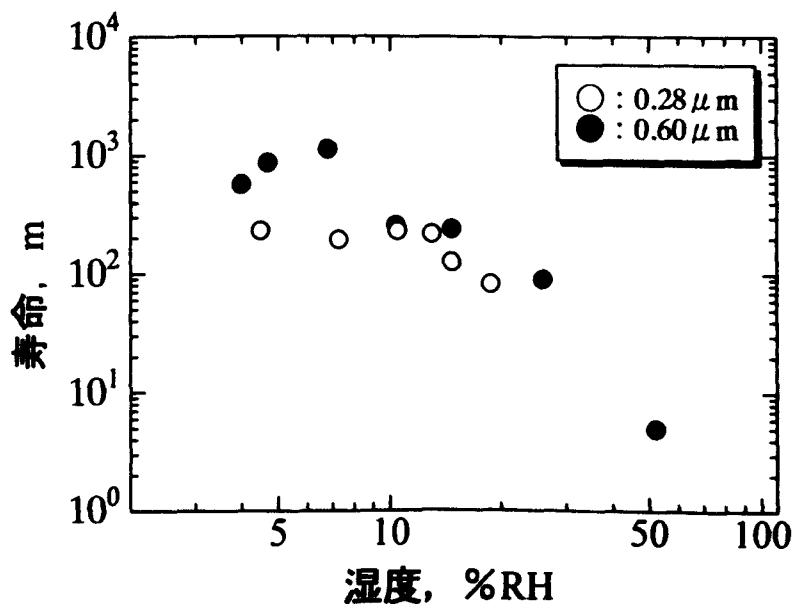


図 6.4 MoS<sub>2</sub>スパッタ膜の寿命に及ぼす湿度の影響

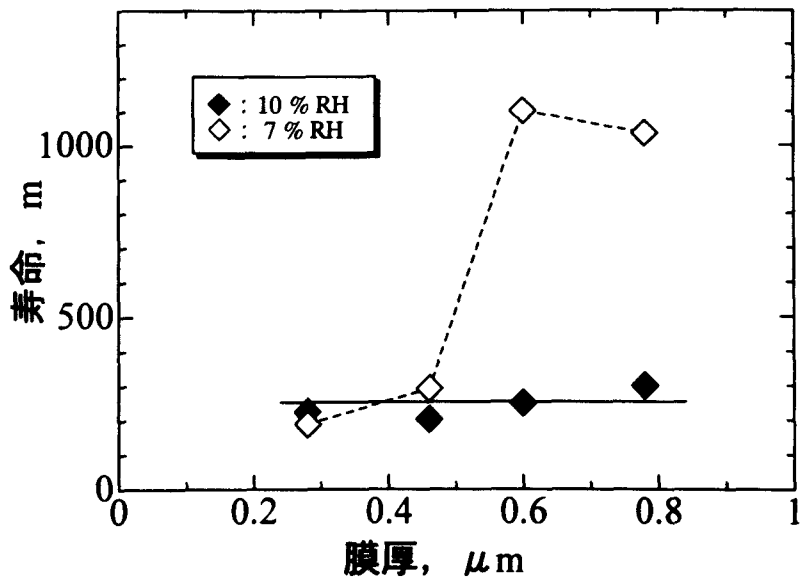


図 6.5 MoS<sub>2</sub>スパッタ膜の寿命に及ぼす膜厚の影響

摩擦力と寿命到達までの摩擦回数との関係を図 6.6 に示す。膜厚が厚いグループ (0.78 $\mu$ m と 0.6 $\mu$ m) については、寿命が摩擦力によって決まる領域 a と、無関係の領域 b があり、疲労限的な摩擦力の閾値が出現している。領域 a の試料について寿命到達前の摺動部を観察した結果、膜の剥離が部分的に生じていた。従って、疲労剥離が主体となって寿命に至る領域と考える。一方、領域 b では膜の剥離が生じていなかったため凝着摩耗が主体となって寿命に至ると考えられる。

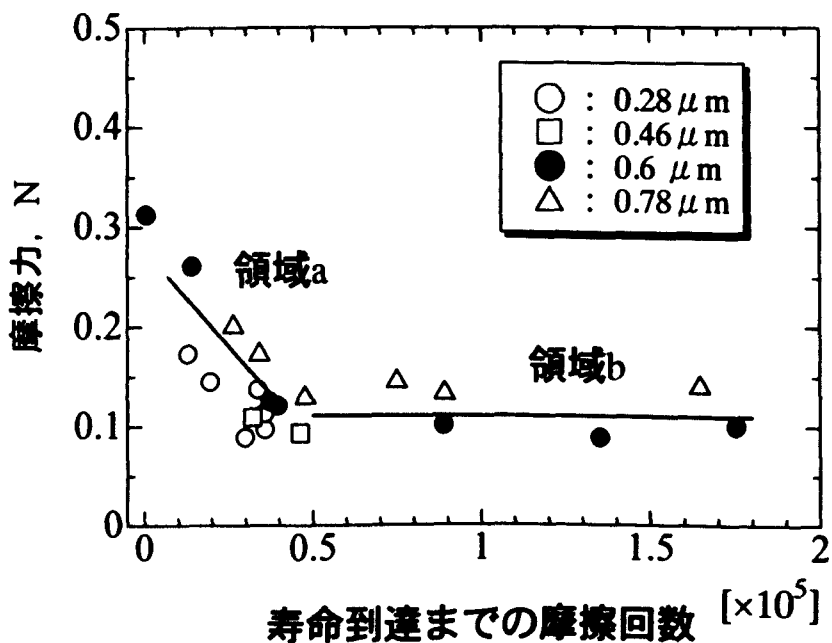


図 6.6 寿命到達までの摩擦回数に及ぼす摩擦力の影響

膜厚が薄いグループ(0.28 $\mu\text{m}$  と 0.46 $\mu\text{m}$ )については疲労限的な摩擦力の閾値が確認できなかったので摩擦力をさらに下げた実験を追加した。7%RH の条件下で荷重を変えて寿命測定を行った結果を、膜厚が 0.28 $\mu\text{m}$  の試料について図 6.7 に示す。荷重が小さくなり 0.88N になると寿命が他の荷重の場合に比べて延びている事が分る。荷重の低下により凝着摩耗が主体となる寿命到達領域になったと考えられる。

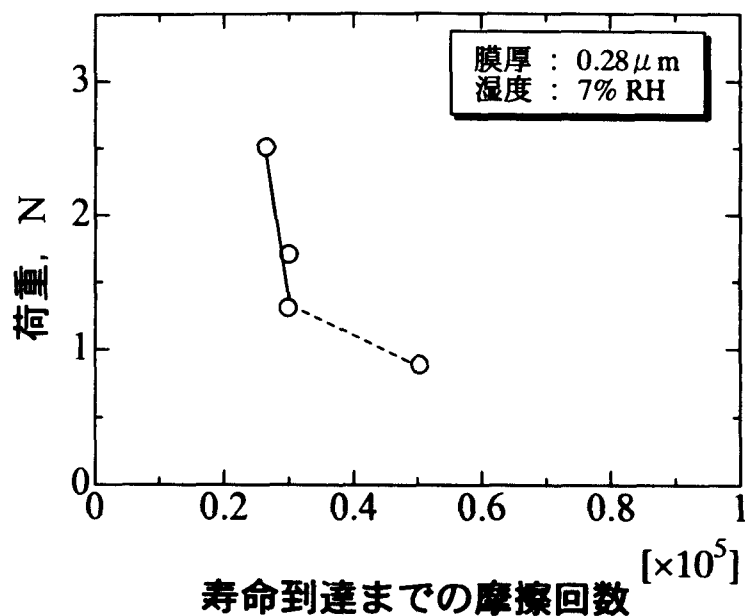


図 6.7 寿命到達までの摩擦回数に及ぼす荷重の影響

図 6.6 と図 6.7 のデータから応力と寿命到達までの摩擦回数の関係をまとめた結果を図 6.8 に示す。応力値としては、本来は垂直力と摩擦力によって界面に生じるせん断応力を使用すべきであるが、ここでは摩擦力を垂直力に基づくヘルツの接触面積（膜がないとして計算）で除した値を用いた。全ての膜厚の試料で疲労限的な摩擦力の閾値が観察されている。この閾値は膜厚 0.78 $\mu\text{m}$  の試料を除いて殆ど同じ値である。

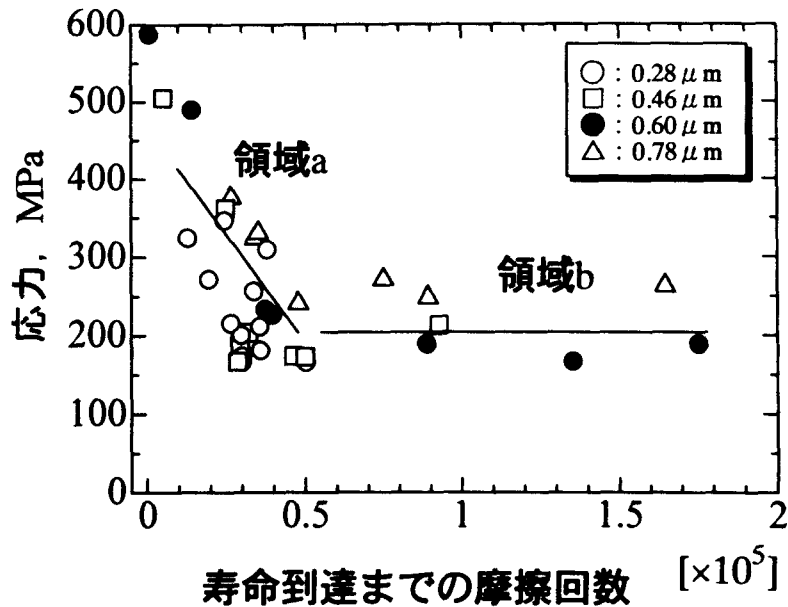


図 6.8 寿命到達までの摩擦回数に及ぼす応力の影響

#### 6.4 結言

密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜の寿命到達までの摩擦回数に及ぼす摩擦力の影響を調べた結果、摩擦力（または応力）と寿命到達までの摩擦回数の関係には、疲労限的な摩擦力（または応力）の閾値が存在することがわかった。そして、①疲労限以上の摩擦力（または応力）が印加される場合、疲労剥離が主体となって寿命に到達する。②疲労限以下の摩擦力（または応力）が印加される場合、凝着摩耗が主体となって寿命に到達する。

前章で密度  $3.7\text{g/cm}^3$  以上の膜にも剥離がみられたことから、寿命が膜厚依存しなかった理由に、疲労現象が関係していると結論できる。膜寿命が剥離によって規定される密度が高い膜は、寿命が膜厚に依存せず、安定な膜と言える。

#### 参考文献

- (1)Hiraoka, N., Sasaki, A., Kawashima, N. and Honda, T., Wear Characteristics of Bonded Solid Film Lubricant under High Load Condition, NASA CP3113(1991),179-193.
- (2)Salomon, G., Degee, A.,W. and Zaat, J., H., Wear, 7(1964)84.

## 第7章 軸受寿命試験

### 7.1 緒言

これまでの章で、アルゴン分圧 3Pa で作製した密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜は、保管に対して最も安定、また膜厚を変えても安定であることが分かった。そこで本章ではこの密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜を使って軸受寿命試験を実施することにした。

まず本研究の前に実施した軸受寿命試験後の軸受（膜性状は明確ではない）を分解し、軸受内部から寿命低下要因を調べた。次いで、密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜被覆したローラを軸受に組み込み、軸受寿命を低下させている要因と考えられる①スペーサ構成の影響、②軸受寿命試験機に供試軸受を取り付け真空引きしてから試験スタートまでの保持時間の影響、について検証した。

固体潤滑軸受は転動体表面に固体潤滑膜を被覆し、自己潤滑性材料の保持器と組み合わせて構成することが多い。これは運転初期には固体潤滑膜により潤滑し、運転中に保持器から潤滑剤が転動体に移着することで長期間、潤滑することを狙ったものであることは 1.4 節で説明した。固体潤滑玉軸受の開発において、寿命に至った後まで運転すると保持器の玉と接した部分が大きく凹んで、多量の発塵が生じることを経験している。これは、膜が無くなった玉が内・外輪軌道面と転動することで表面が荒れ、保持器を削り発生させる現象と考えられる。しかし、試験後の固体潤滑クロスローラ軸受を分解し調査したところ、摩耗粉は異常に少なかった。逆説的だが、摩耗粉の影響はころ軸受の場合は顕著で少量の摩耗粉が即、軸受ロックの原因となっているのではないかと考えた。そこで、本章ではスペーサに自己潤滑性樹脂を使わず、摩耗する恐れがない（逆に言えば移着潤滑は期待できない）鋼球をスペーサとする構成を試してみた。なお、鋼球は荷重を受けないように、供試ローラより僅かに直径が小さいものを用いた。前段落の①②の影響の調査は、この構成の軸受によるものである。

### 7.2 実験方法

#### 7.2.1 軸受寿命試験装置

軸受寿命は図 7.1 に示す試験装置を用いて評価した。この装置は供試軸受を 2 個使い、コイルスプリングによってアキシャル荷重を負荷する。コイルスプリングによって生じるアキシャル荷重は右側軸受の外輪→右側軸受の転動体→右側軸

受の内輪→間座→左側軸受の内輪→左側軸受の転動体→左側軸受の外輪→ハウジングと負荷される。この状態で、真空槽外部のサーボモータの回転力が磁性流体シールを介して真空槽内部に伝達され、左側軸受と右側軸受の内輪を同時にシャフトで回転させる構造になっている。試験装置の全体構成を図 7.2 に示す。クライオポンプで真空排気し、サーボパックでサーボモータをコントロールする。試験条件を表 7.1 に、試験中のモニタ項目を表 7.2 に示す。固体潤滑クロスローラ軸受の定常時の軸受摩擦トルクは  $5 \text{ N}\cdot\text{mm}$  程度であるが、実験継続に伴い軸受摩擦トルクが定常時の 30 倍以上に急増する現象が発生する。そこで、軸受摩擦トルクが  $150 \text{ N}\cdot\text{mm}$  になった時点を寿命と判定し、サーボモータがアラーム停止するようにセットした。

試験の手順は次の通りである。

- (1) バルブを閉じた状態で軸受寿命試験装置を大気開放する。
- (2) 供試軸受を軸受寿命試験装置に取り付ける。
- (3) 図示しない RP(ロータリーポンプ)で寿命試験装置を 10 分程度粗挽きする。
- (4) RP を切り離し、バルブを開いて真空チャンバに接続する。
- (5) 所定の時間 (0 時間～72 時間)、 $10^{-5} \text{ Pa}$  台真空に保持する。
- (6) 回転速度 100rpm と 200rpm でそれぞれ 5 分ずつ慣らし運転したあと、所定の 320rpm にする。

表 7.1 クロスローラ軸受寿命試験の条件

項目	条件
軸受サイズ (内径×外径×幅)	30×55×10mm
雰囲気圧力	$10^{-5} \text{ Pa}$ 台
荷重	$F_a = 215 \text{ N}$
軸受温度	常温 (20～30℃)
回転速度	320rpm

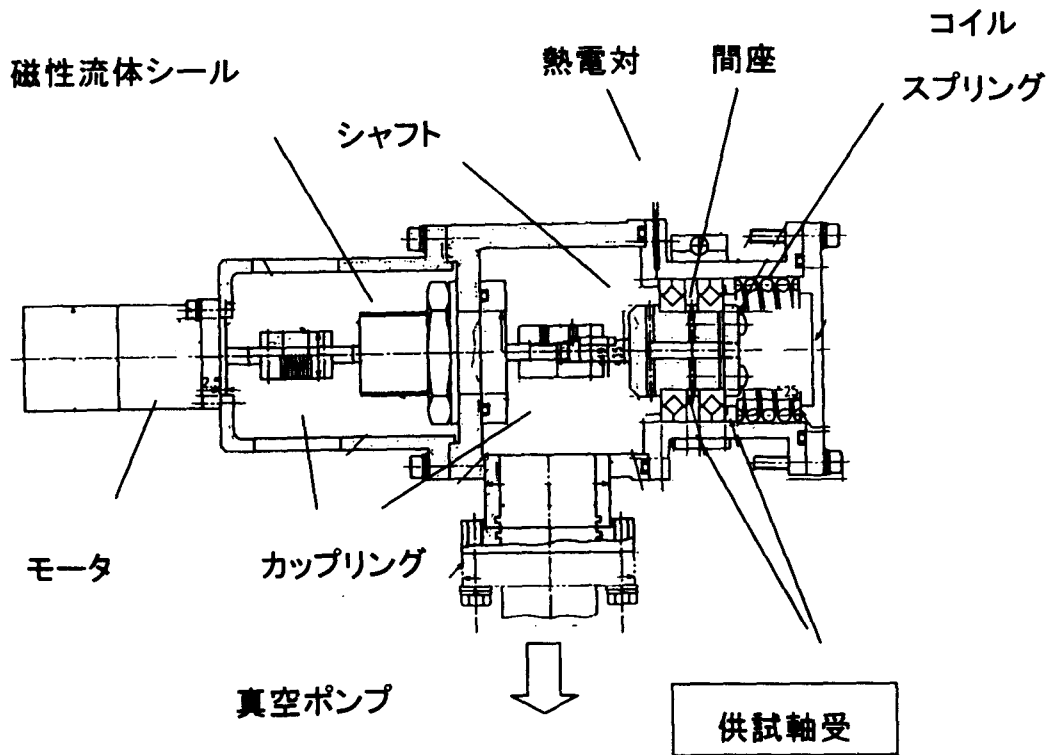


図 7.1 クロスローラ軸受寿命試験装置

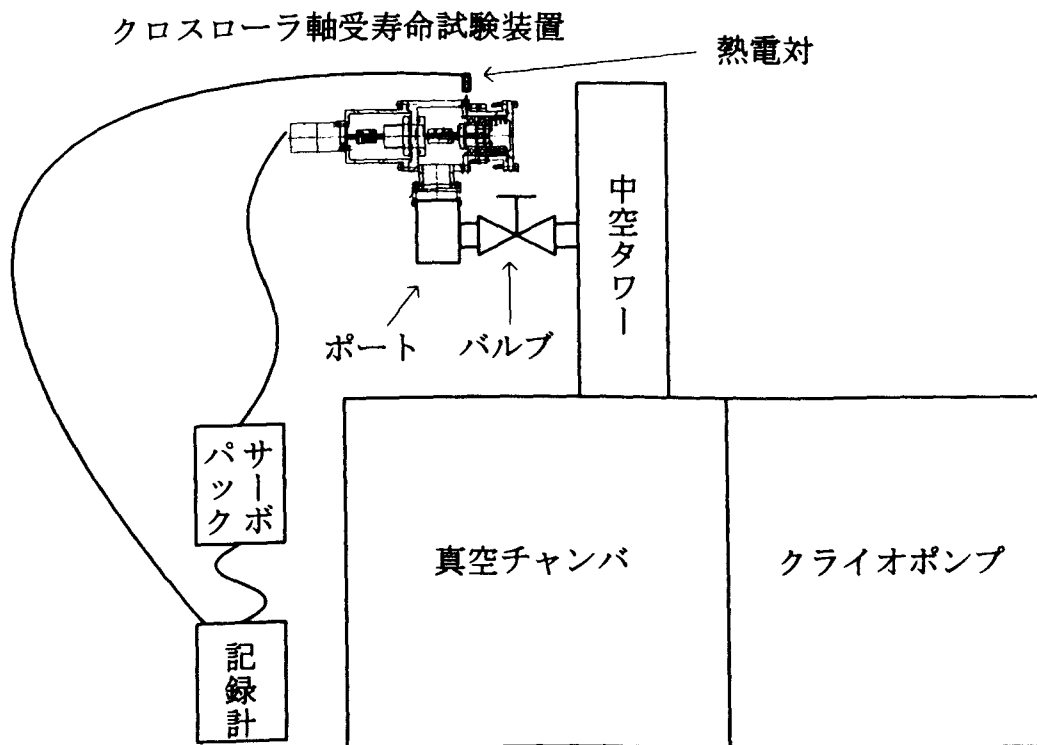


図 7.2 クロスローラ軸受寿命試験装置の全体構成

表 7.2 クロスローラ軸受寿命試験時のモニタ項目

項目	説明
①軸受トルク	サーボパックのトルク出力を利用
②回転速度	サーボパックの回転速度出力を利用
③軸受温度	熱電対で軸受近傍の温度を測定
④室温	熱電対で測定
⑤雰囲気圧力	真空チャンバの圧力を BA ゲージで測定

### 7.2.2 供試軸受

試験に供した軸受の主な仕様を表 7.3 に示す。固体潤滑用として特別な仕様は、グリース潤滑に用いる部品と比べ、(1)内・外輪軌道面の精度を向上させた点と、(2)転動体の直径相互差を小さくした点である。

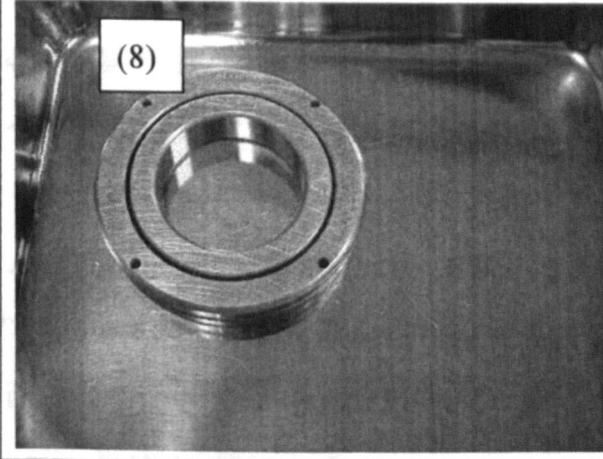
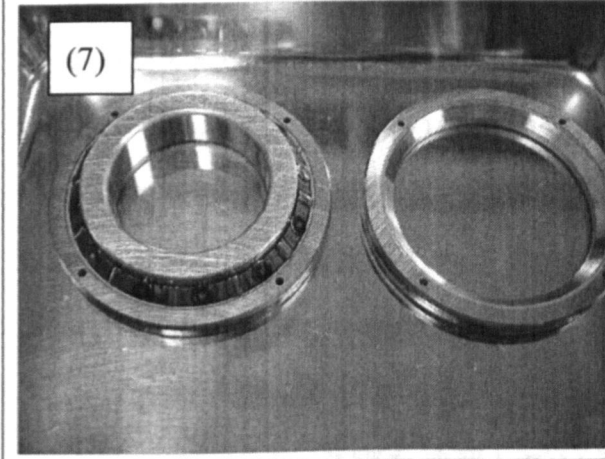
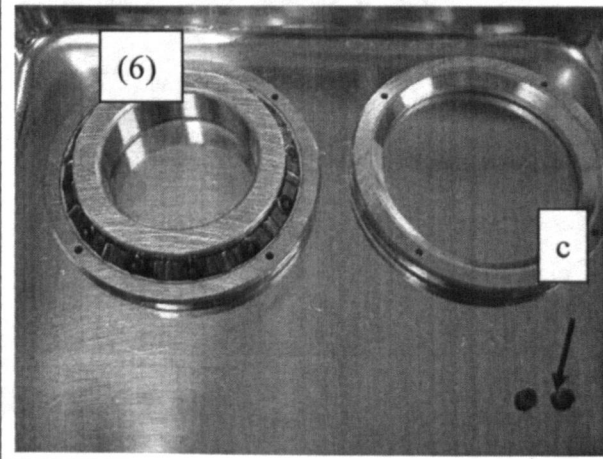
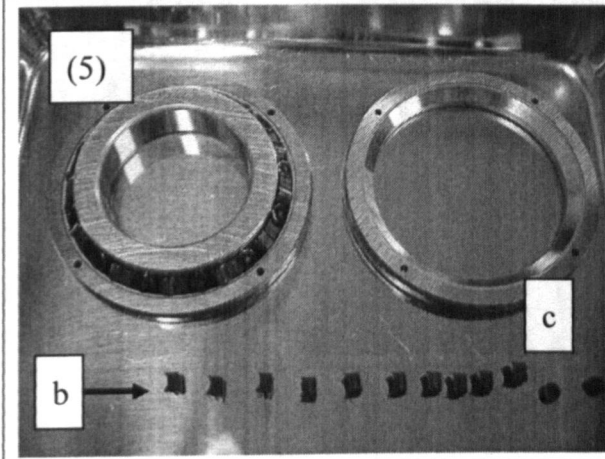
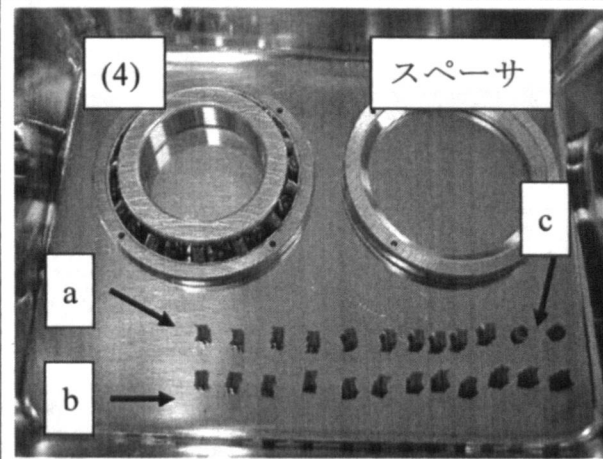
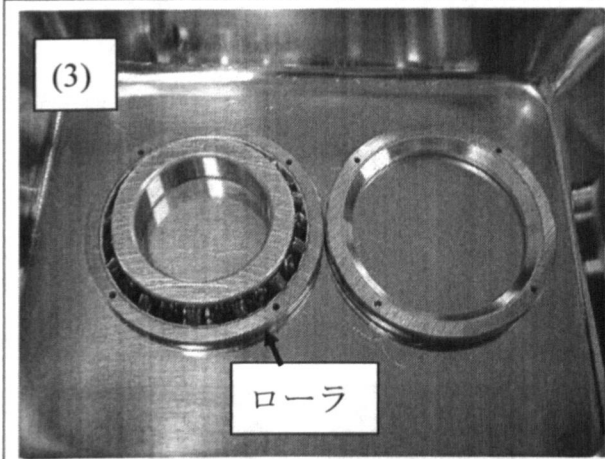
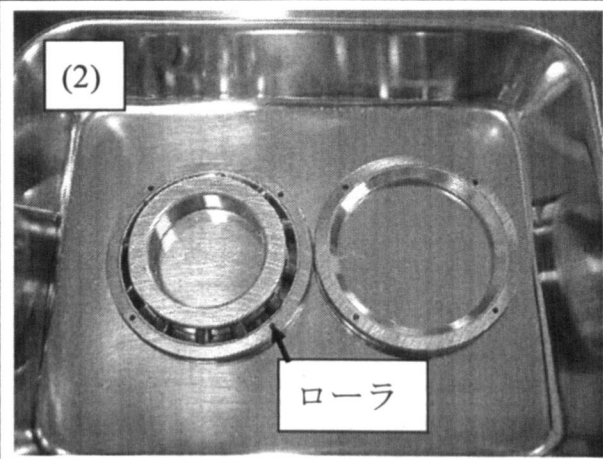
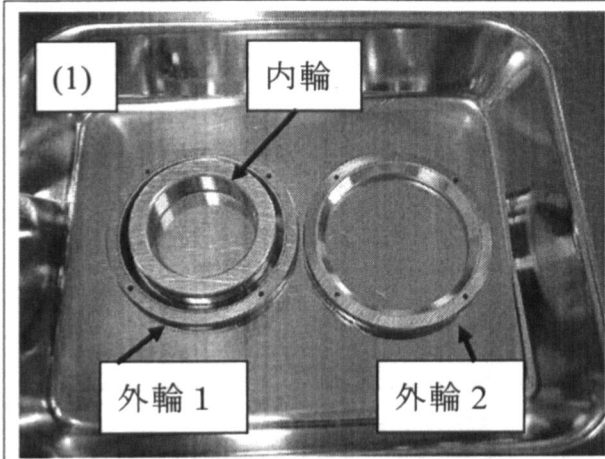
表 7.3 クロスローラ軸受の主な仕様

項目	仕様	
軸受サイズ (内径×外径×幅)	30×55×10mm	
ピッチ円直径 (PCD)	φ41.5mm	
材質	SUS440C	
基本動定格荷重	7.35kN (ローラ 24 個時), 4.90kN (ローラ 16 個時)	
転動体	サイズ	φ4.000 mm×3.85 mm
	直径相互差	±0.5 μm以内
	個数	24 個, 16 個
隙間	ラジアル方向	2~7 μm
	円周方向	2.0 ± 0.5 mm
内・外輪 軌道面の精度	うねり	Wry 0.7 μm以下
	面粗さ	Ry 1.0 μm以下
	真円度	1.0 μm以下



この軸受は外輪分割タイプであり、軸受組立ての最終工程で、2分割の外輪をかしめピンでかしめて一体化する。ローラを24個使う軸受を例にして、軸受組み立ての手順を図7.3を参照しながら説明する。

- (1)外輪1の中に内輪を置く。
- (2)同一荷重方向のローラ12個を内輪と外輪1の中に並べる。
- (3)直交方向のローラ12個を、(2)で挿入したローラと交互に並べる。
- (4)スペーサ a10個 b12個 c2個を並べる。(スペーサ aの形状とスペーサ bの形状は線対称的な関係にある。スペーサ cはスペーサ aの厚みを小さくしたもので、円周方向隙間を調整するために用いる。)
- (5)スペーサ bを直交するローラ同士の間には挿入する。
- (6)スペーサ aを直交するローラ同士の間には挿入する。
- (7)スペーサ cを残った直交するローラ同士の間には挿入する。
- (8)外輪をかぶせる。
- (9)かしめピン4本を用意する。
- (10)かしめピンの拡大写真である。
- (11)外輪の穴にかしめピンを挿入する。
- (12)外輪拘束治具を外輪にセットする。
- (13)かしめ治具をセットする。
- (14)プレスでかしめピンをかしめる。



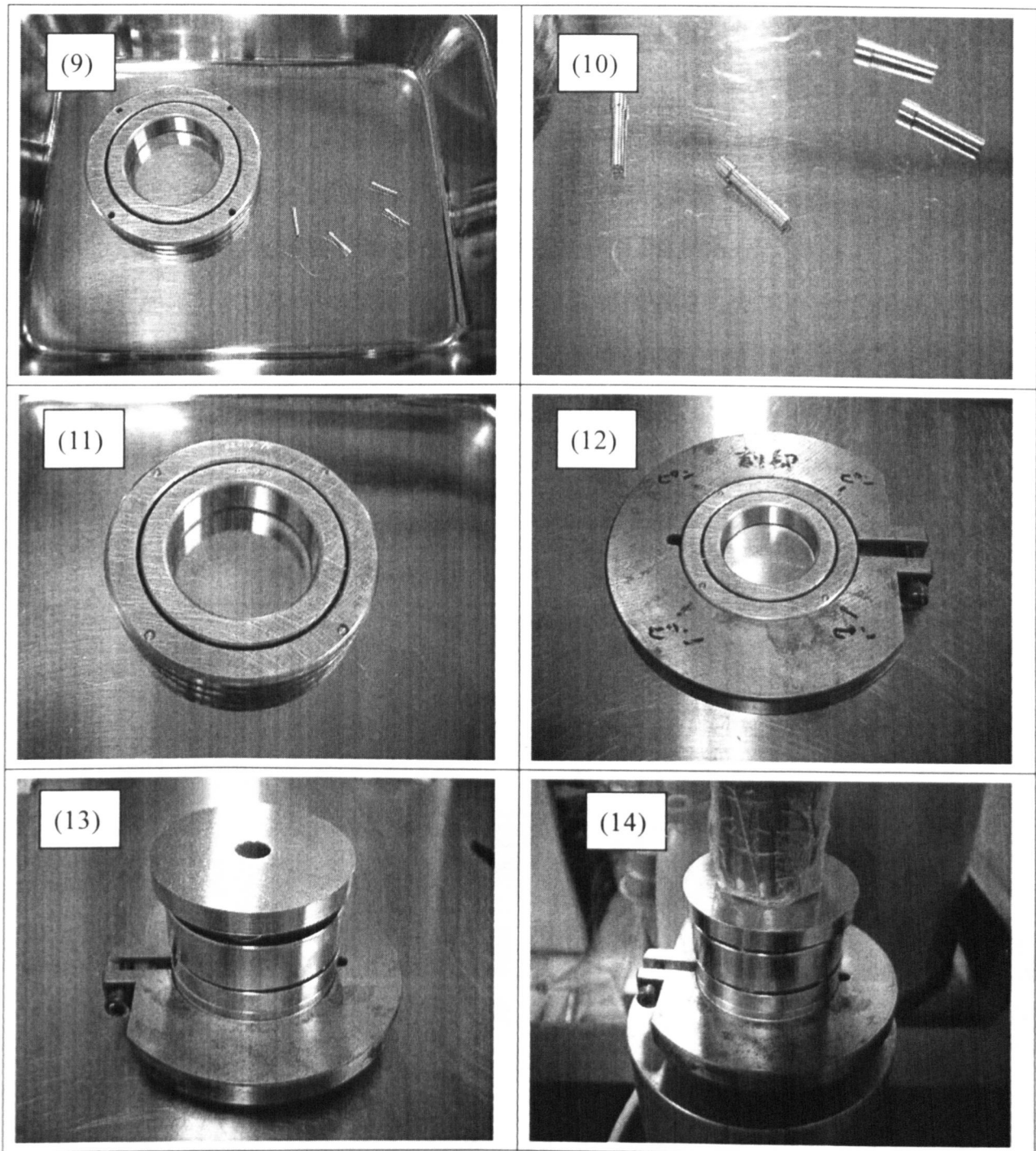


図 7.3 軸受組み立て手順

今回、スペーサの構成を変えた軸受を4種類試作した。試作軸受の外観を図7.4に示す。③が過去の試験の供試軸受のスペーサ構成で、グリース潤滑軸受のスペーサを固体潤滑で実績のある材料に変更しただけのものである。そして①がスペーサを摩耗しない鋼球にしたものである。①③④②の順で構成について説明する。

- ① 鋼球の直径は $\phi 3.97\text{mm}$ とローラの直径 $\phi 4.00\text{mm}$ より僅かに小さくしているので荷重を負荷しない。鋼球表面にはローラに被覆した膜と同ロットの $\text{MoS}_2$ スパッタ膜を被覆している。ローラは16個になる。

- ③ 樹脂スペーサで構成した軸受で、ローラは 24 個になる。
- ④  $\phi 1.6\text{mm}$  と直径の小さな鋼球を 4 個 1 組でスペーサに使った軸受で、③と同じくローラは 24 個になる。成膜の都合上、鋼球には膜を被覆していない。
- ② 樹脂スペーサを 24 個使っているが、この内の 8 個の樹脂スペーサを①と同じ鋼球にした構成である。すなわちローラ数は 16 個である。
- ④は③と、②は①とローラ個数を合わせるために設定したスペーサ構成である。ローラ 24 個時のローラと内・外輪間の面圧は  $0.46\text{GPa}$  である。またローラ 16 個の時のローラと内・外輪間の面圧は  $0.56\text{GPa}$  である。

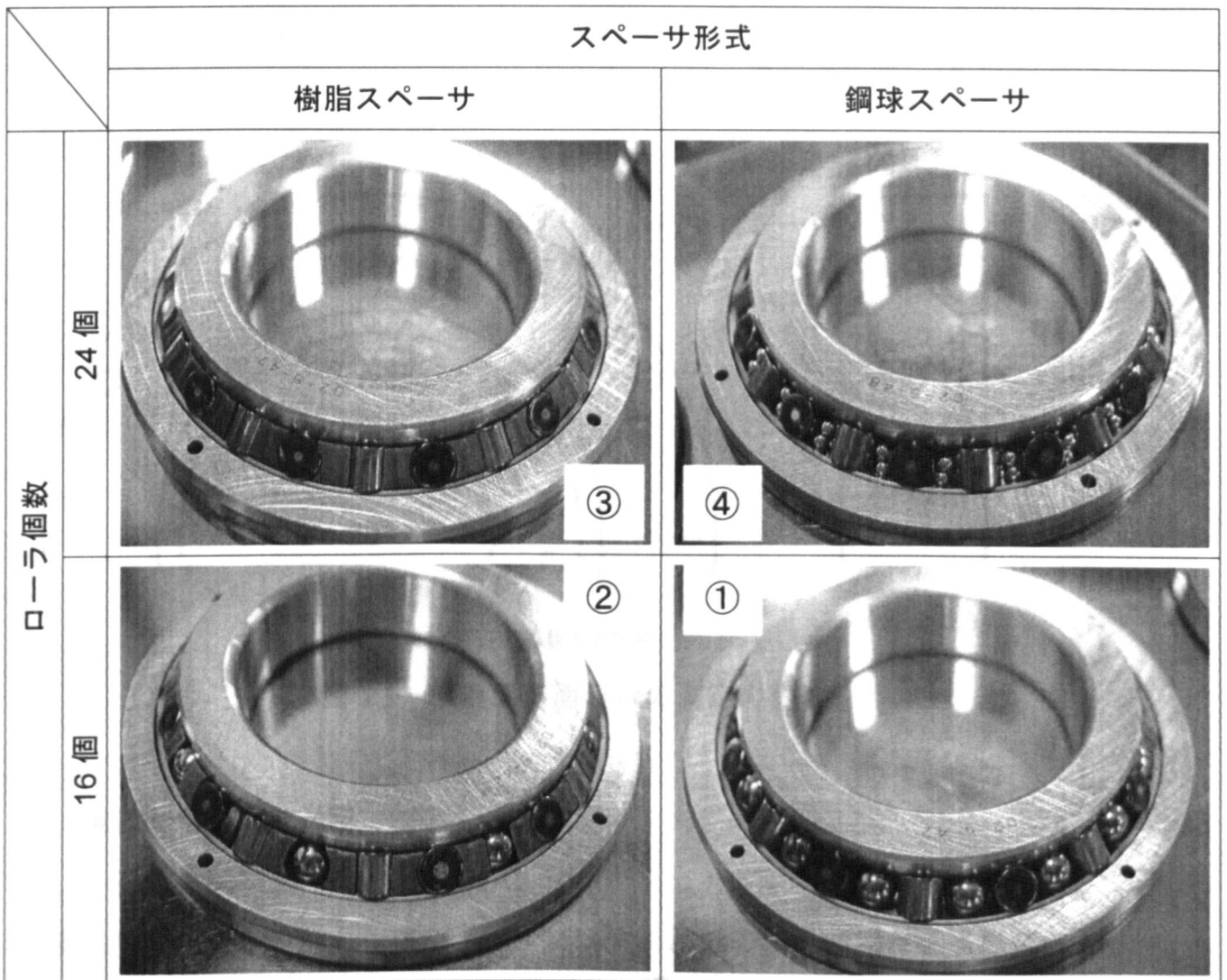


図 7.4 クロスローラ軸受の各種スペーサ構成

### 7.2.3 寿命試験後の軸受の評価方法

1 回の試験で 2 個の軸受を評価しているため、2 個の軸受は寿命に至った軸受と未寿命の軸受に分かれる。この違いは軸受寿命試験機から軸受を取り外した際、

手回しで判定でき、指で強くアキシヤル荷重を加えて手回ししゴリゴリ感のある方が寿命側軸受となる。

その後、軸受の外輪のかしめピンをボール盤で削り取って軸受を分解する。内・外輪の軌道面は、実体顕微鏡による観察と接触式の表面粗さ計 TALYSURF による断面形状測定を行う。またローラとスペーサは実体顕微鏡による観察のみ行う。断面形状の測定箇所を図 7.5 に示す。内輪と外輪には片面にシリアルナンバーが刻印されており、その刻印を 12 時としたときの 3 時の方向を測定する。図にはスタイラスの走査方向を示した。試験荷重は単純アキシヤル荷重であるので、軌道面②と③が荷重を受けた面である。STYLUS 先端半径は  $2\mu\text{m}$  である。形状測定は、ベムコットで移着物を拭き取ったあとに実施した。

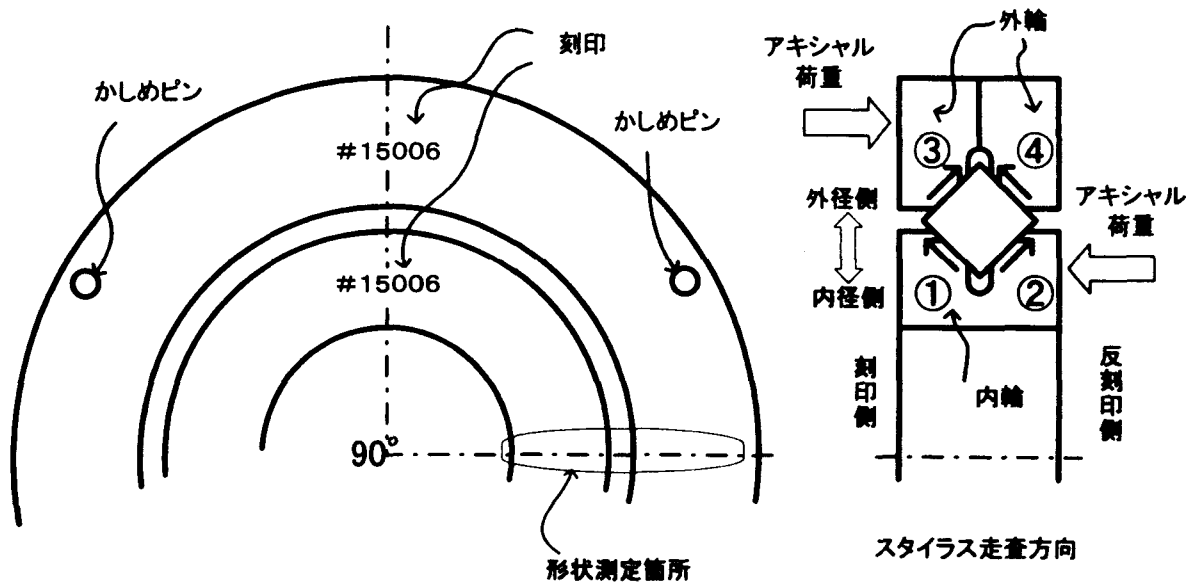


図 7.5 軌道面断面形状の測定の説明

## 7.3 実験結果および考察

### 7.3.1 過去の試験品

過去の試験品の結果の一例を図 7.6 に示す。試験のごく初期は軸受摩擦トルクが  $20\text{ N}\cdot\text{mm}$  を越えるが、1 時間程度と比較的短い時間で  $10\text{ N}\cdot\text{mm}$  以下に下がり安定する。このとき同時に軸受温度も  $2^\circ\text{C}$  ほど上昇する。軸受温度と室温の差であるライズ温度でその上昇が分かる。回転速度はサーボモータによりほぼ  $320\text{rpm}$  で安定している。この試験では  $970.5\text{h}$  で軸受摩擦トルクが急上昇しサーボモータがアラームを出して停止した。軸受摩擦トルクが上昇してからサーボモータがロ

ックに至るまでの時間は30分程度と短く、温度上昇としては4℃程度しか現れない。

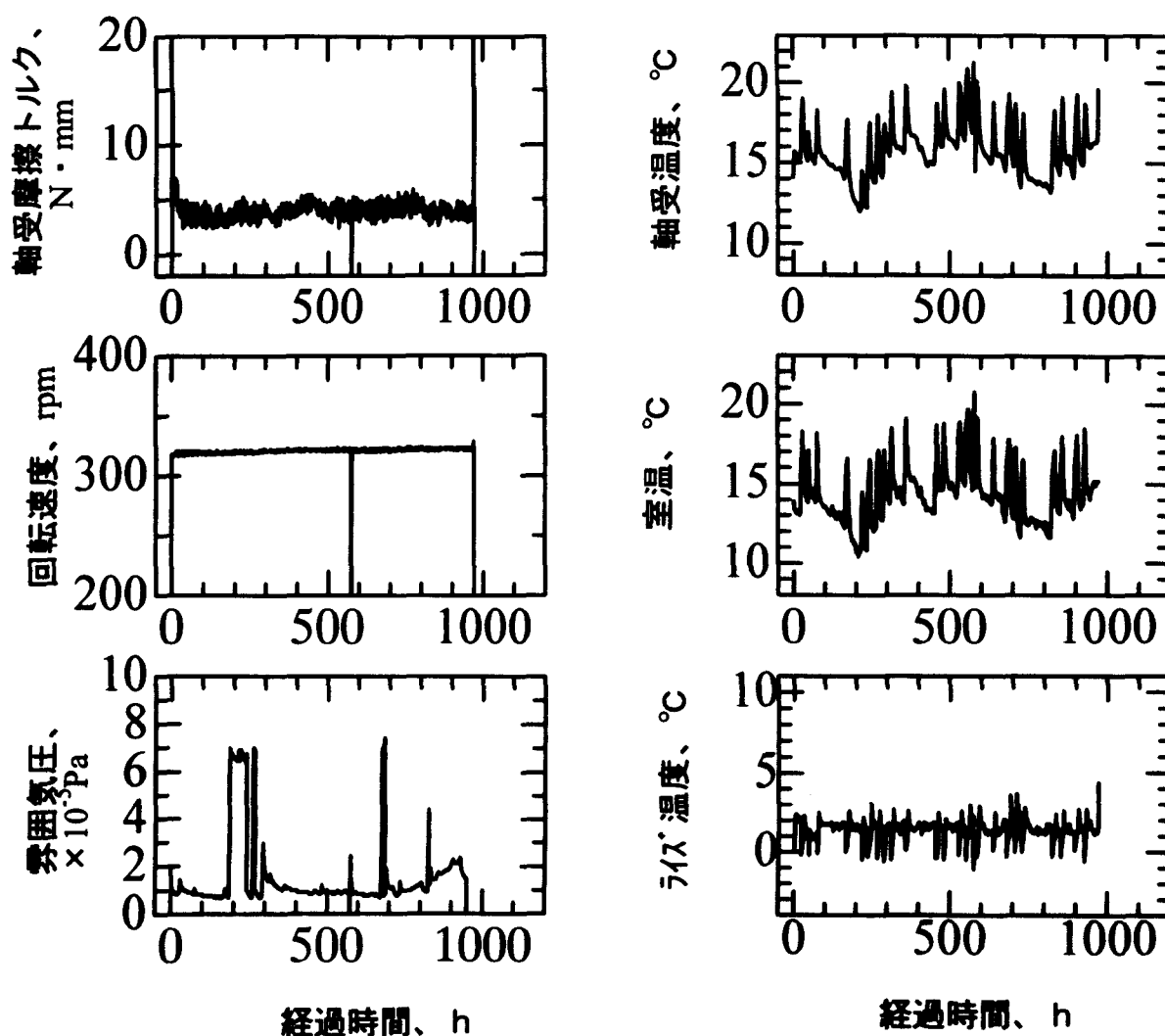


図 7.6 クロスローラ軸受寿命試験の結果の一例

試験後の軸受を分解して調査した結果を図 7.7～図 7.10 に示す。まず図 7.7 は寿命側軸受の内・外輪軌道面の外観と断面形状の測定結果である。荷重がかかっている軌道面②と③に強い面荒れが認められ、軌道面②と③でその面荒れが転写したように対応している。断面形状を測定する前にベムコットで強めに移着物を拭き取っているが、それでも2μmほどの出っ張りが生じている。荷重を受けていない軌道面①と④は軌道面の中央に黒く筋が残っているが、断面形状から損傷ではないことが分かる。筋が軌道面の中央であることから、ローラ r 部が接触して MoS<sub>2</sub> 膜が軌道面に移着した痕であると考えられる。軌道面②と③の面荒れの対応は未寿命軸受の図 7.9 でも見られるが、図 7.7 ほどには明瞭ではない。



図 7.8 は寿命側軸受のローラとスペーサの外観である。負荷を受けた側のローラは図 7.7 の軌道面②と③の模様に対応する筋が残っている。外径側だけに損傷があり、内径側に損傷が無いという点が興味深い。理想的には平行であるべき内・外輪の軌道面が外径側が狭く、内径側は広いといった原因が考えられる。負荷側のスペーサの懐部にうっすらと残った摩耗粉が外径側だけであることも、7.1 節で述べた摩耗粉発生機構（膜が無くなった転動体が保持器を削り摩耗粉を生じさせるという機構）を裏付ける。反負荷側のローラの円筒面およびスペーサの懐部に損傷は見られない。負荷側と反負荷側の両方ともローラの端面には同様な特徴がある。ローラ端面の内径側は全面に接触痕が残り、ローラ端面の外径側は殆どが未摺動で外周のみ摺動痕がある。外輪軌道面は円錐の一部である。ここに円筒体であるローラが接触するとローラ外径側端面の外周のみが円錐に接する。その結果、このような摺動痕が残ったと考えられる。この接触の状態は負荷側・反負荷側共に変わらない。なお未寿命軸受の図 7.10 でも端面の摺動痕の状況は同様である。

固体潤滑玉軸受開発の経験では、寿命に至った後の軸受は摩耗粉が多く発生していたのに対し、今回の例を含め固体潤滑クロスローラ軸受の場合は耐久試験後に摩耗粉が殆ど出ない。スペーサの懐部にうっすらとスペーサの構成樹脂の摩耗粉が認められる程度である。そこで、固体潤滑クロスローラ軸受は少量の摩耗粉発生で軸受がロックするのでは無いかと考えた。この仮説が正しいとすると、樹脂の摩耗粉の発生を抑えることで軸受寿命低下を防止できる。そこで、図 7.4 に示す構成の軸受を試作した。

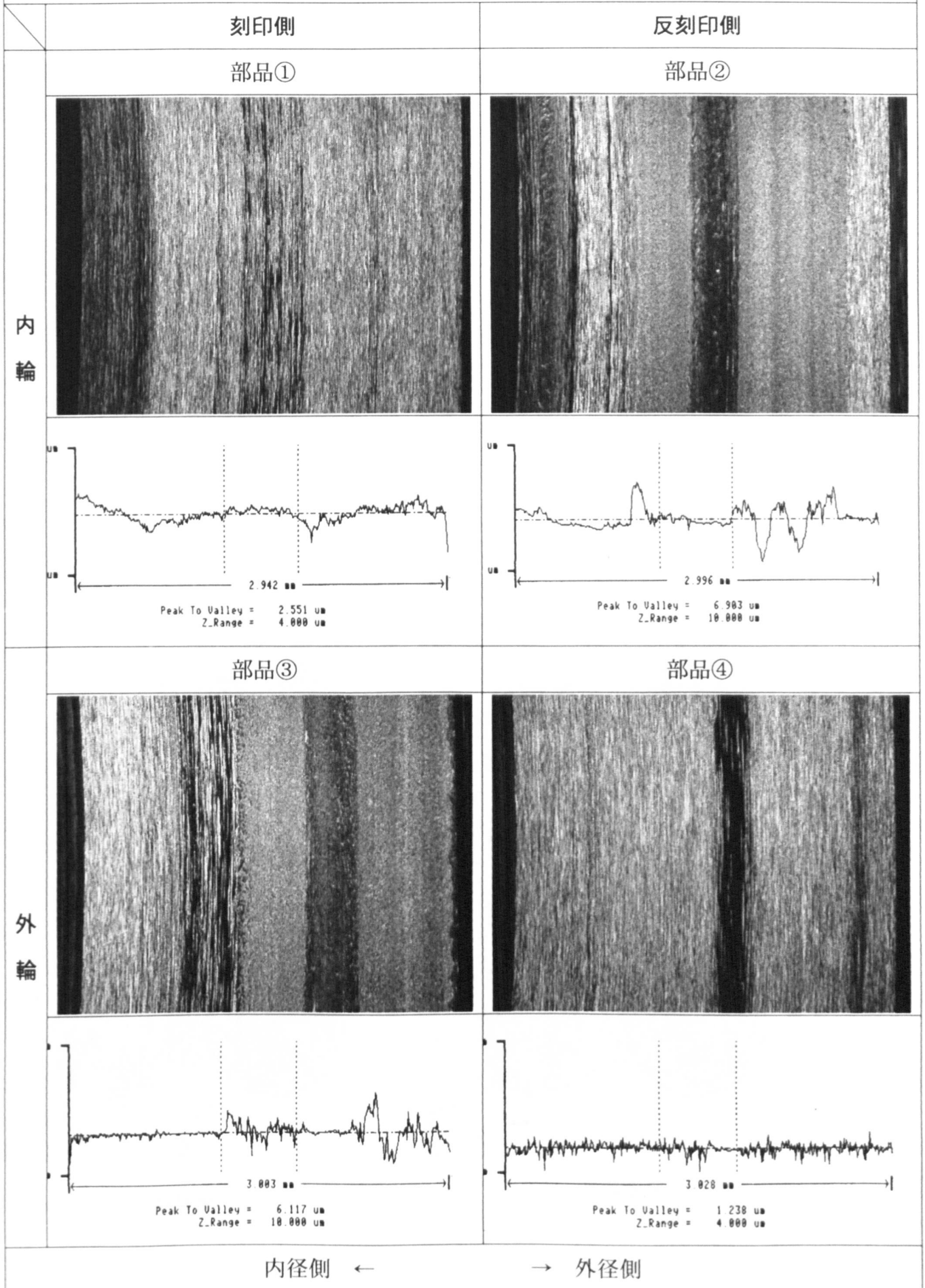
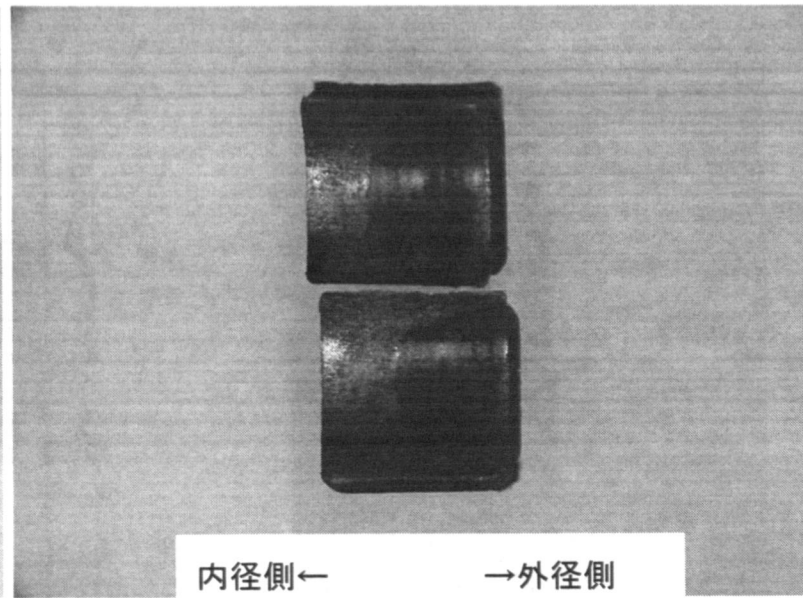
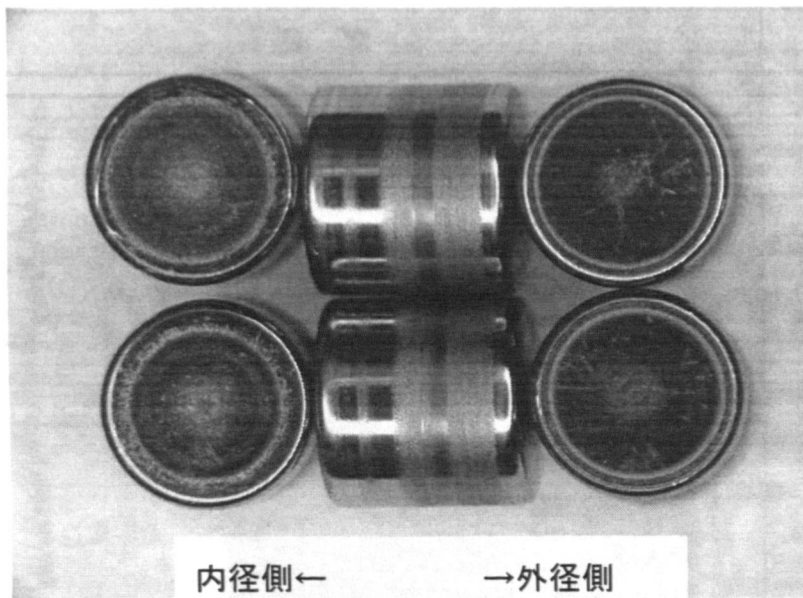


図 7.7 軸受寿命試験後の内・外輪の外観と断面形状



負荷側



反負荷側

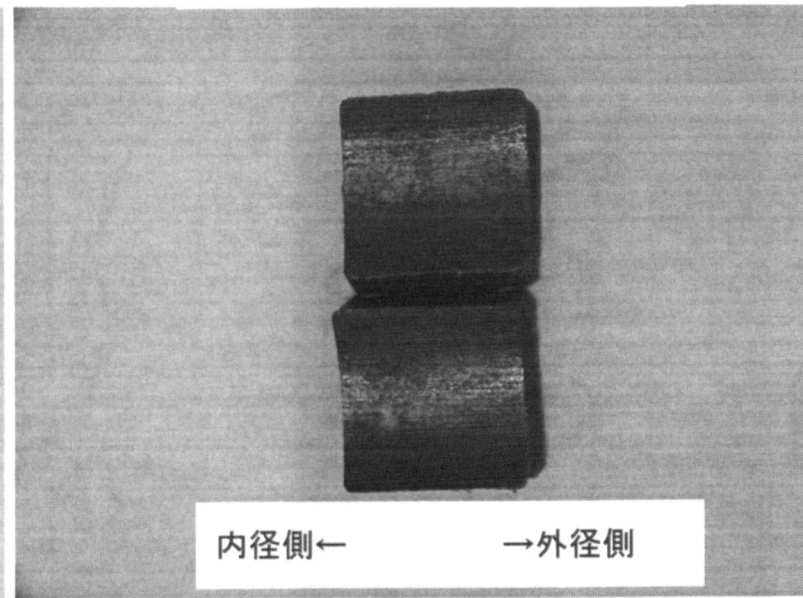
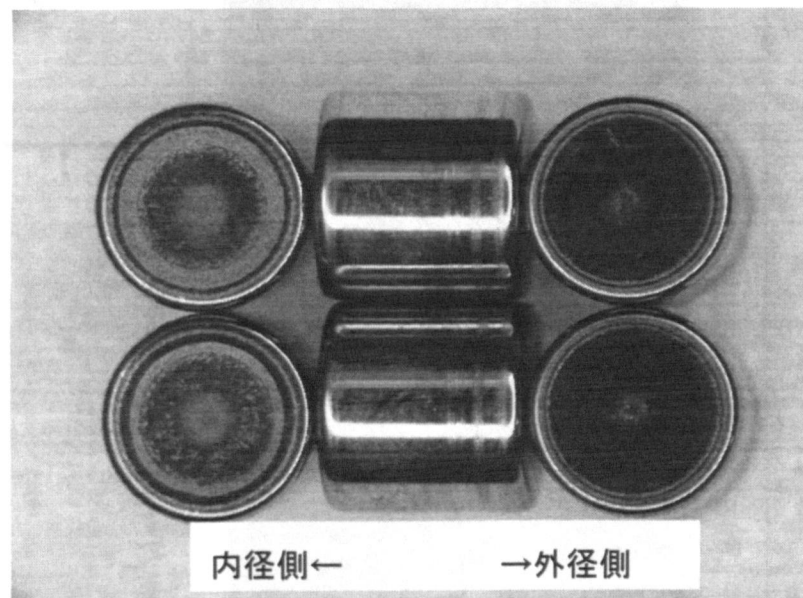


図 7.8 試験後の軸受部品 (01-9-7, #213-1, 970h, 寿命側)

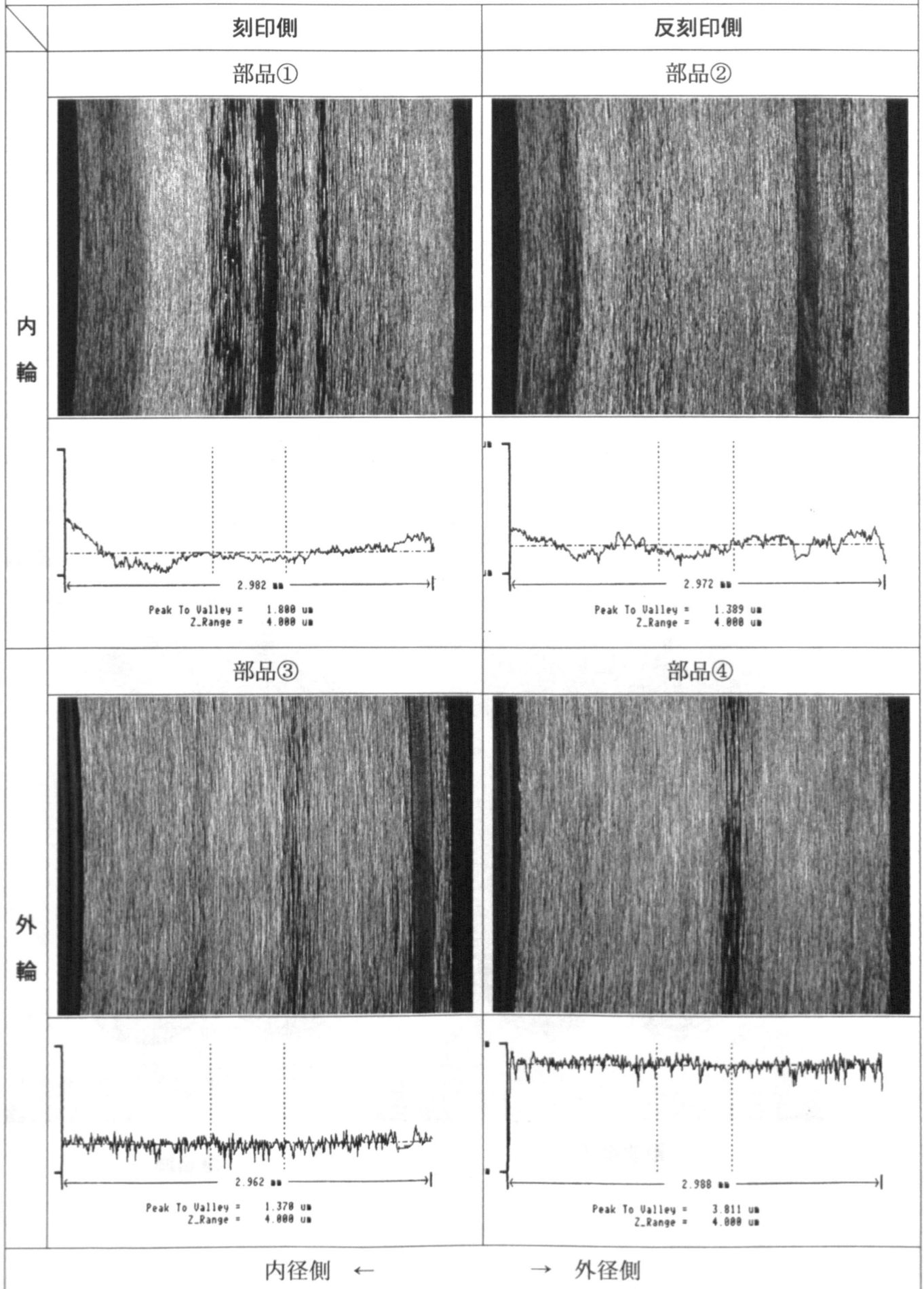
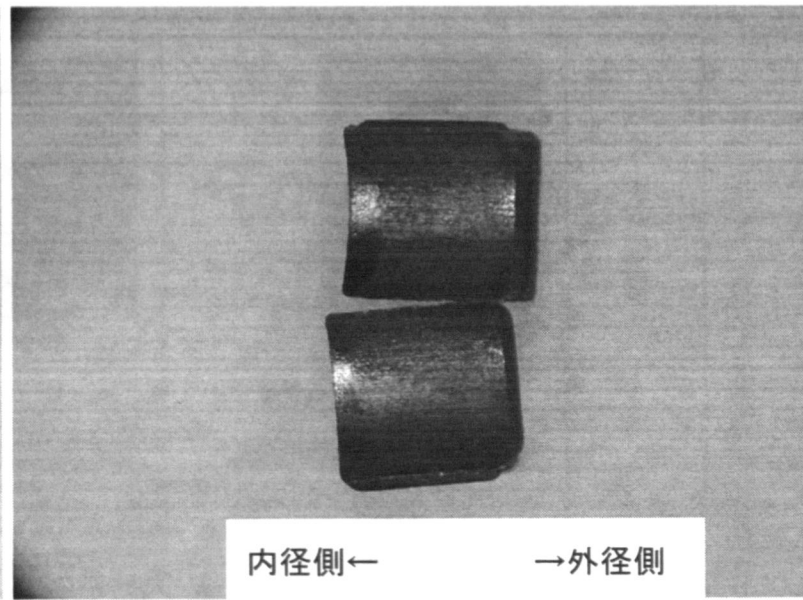
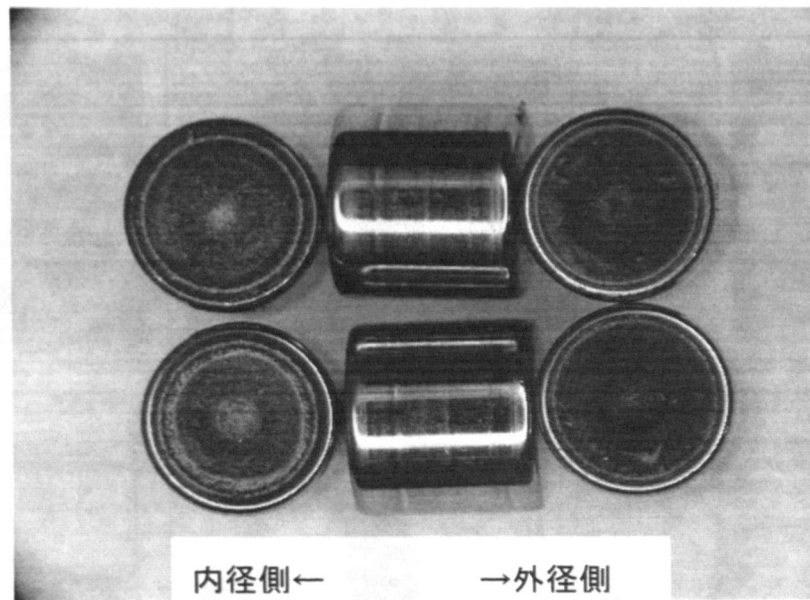


図 7.9 軸受寿命試験後の内・外輪の外観と断面形状

負荷側



反負荷側

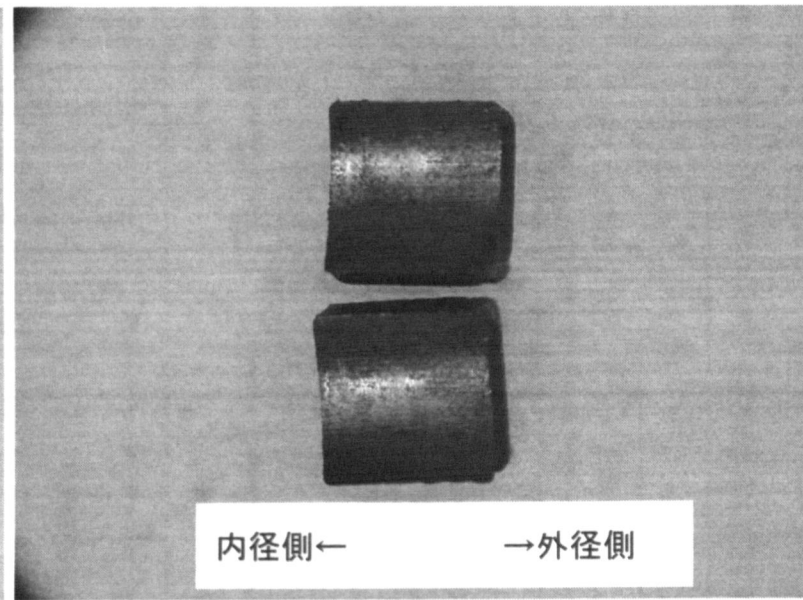


図 7.10 試験後の軸受部品 (02-5-18, #213-1, 970h, 未寿命側)

### 7.3.2 軸受寿命に及ぼすスペーサ構成の影響

密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜と各種スペーサ構成を組み合わせた軸受寿命試験の結果を図 7.11 に示す。取り付け時の実験室内の湿度は  $35\sim 40\%RH$ 、保持時間は 24 時間で

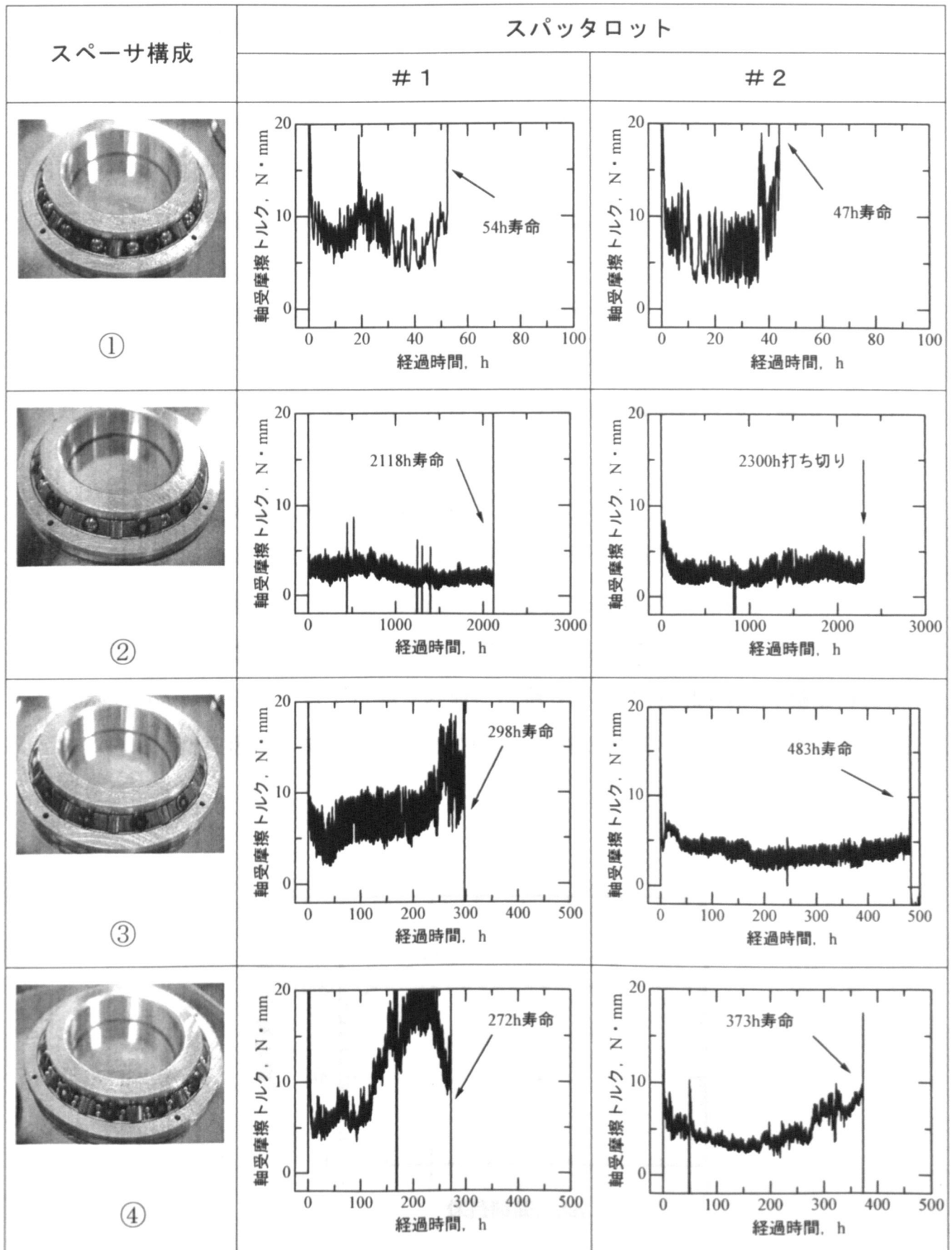


図 7.11 軸受寿命に及ぼすスペーサ構成の影響 (保持時間 24 時間)

ある。スペーサ構成②が2回のスパッタロットでは2000hを越える寿命になり、2つのスパッタロットで、比較的、寿命が安定している。従来のスペーサ構成③も298h, 483hと目標寿命を安定してクリアしている。スペーサ構成①は54h, 47hとかなり短寿命であった。同じく鋼球スペーサ(膜無し)のスペーサ構成④が272h, 373hとスペーサ構成①より長寿命であったことから、短寿命の原因は、鋼球スペーサにした事による移着潤滑の不足というより、ローラ個数を16個に減らしていることが影響していると考えられる。また、ローラ個数が寿命に及ぼす影響は、スペーサ構成①(膜有り)と④(膜無し)の寿命比から少なくとも6倍と見積もることができる。

ローラ個数の減少が寿命低下に6倍影響するとすれば、スペーサ構成②の寿命が2000hを越えることは驚異的である。寿命が延びた理由として当初、予測していた摩耗粉の発生し難さでは説明できない。この理由の解明は今後の課題である。

### 7.3.3 軸受寿命に及ぼす保持時間の影響

寿命が2000hを越えたスペーサ形式③の軸受を用い、保持時間を0, 1, 3日として軸受寿命への影響を調べた。試験の結果を図7.12に示す。保持時間が0日の場合の軸受寿命は557hであるが、保持時間を1日, 3日にすると軸受寿命は2000hを越えている。1日と3日では軸受寿命には余り差がない。図1.9で軸受寿命がばらついてきた原因として、この保管時間を当時は管理していなかったことが思い当たる。

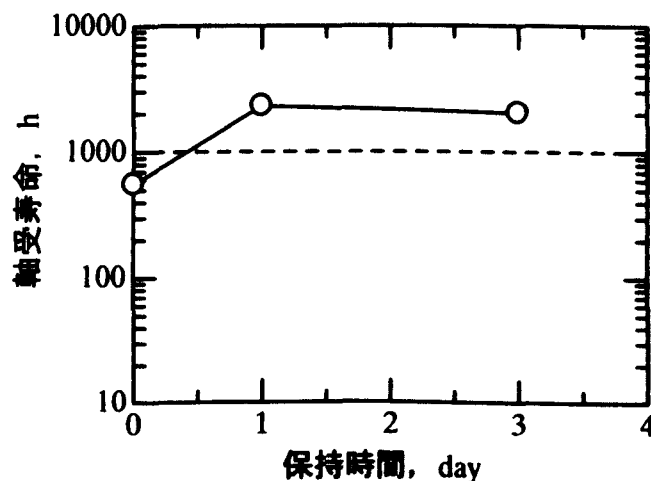


図 7.12 軸受寿命に及ぼす保持時間の影響

#### 7.4 結言

安定な密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜を使い，軸受寿命試験を実施し，次の結論を得た．

- (1) 密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜は，従来のスペーサ形式③で目標寿命 260h を安定して越える．スペーサ形式②にするとローラ個数は 24→16 個に減るが，軸受寿命は安定して 2000h を越える．
- (2) 軸受寿命も試験装置に取り付け真空引きを開始して試験スタートするまでの保持時間が影響する．軸受寿命は保持時間を 24 時間にすれば安定する．



## 第8章 総括

### 8.1 本論文のまとめ

本論文は、半導体製造用搬送装置の真空用ロボットに用いる固体潤滑クロスローラ軸受を開発することを目的に、基盤技術である二硫化モリブデンスパッタ膜の寿命安定化に関する研究をまとめたものである。本研究により、得られた主な結果を以下に記す。

- (1) アルゴン分圧を変えて作製したときの二硫化モリブデンスパッタ膜の性状を詳細に調べ、任意の膜性状（密度、結晶配向性、内部応力、組成）を得るスパッタ条件を把握した。アルゴン分圧 1.7~10Pa の範囲で、アルゴン分圧が減少すると、かさ密度、圧縮の内部応力、および膜中のアルゴン濃度が増加する。しかし、膜の付着量と組成比 (S/Mo) はアルゴン分圧を変えても殆ど変わらない。かさ密度の減少は膜中の空隙率の増加を意味している。アルゴン分圧が増加すると膜形成速度、真密度、および膜中の酸素濃度が増加する。圧縮の内部応力の発生原因は、真密度の減少にも関係する反跳アルゴンによる膜中のアルゴン濃度の増加に起因するものである。アルゴン分圧 1.7~10Pa のいずれも C 軸が基板面に対し垂直またはやや斜めに優先配向している。但し、アルゴン分圧が 4.0Pa 以下ではその配向性が強く、アルゴン分圧 6.7Pa 以上ではその配向性が弱い。
- (2) ローラに被覆した二硫化モリブデンスパッタ膜の潤滑特性を評価する装置を開発した。ファイバスコープと高速度カメラでローラの挙動を観察すると共にロードセル出力と対応して解析することによって、試験開始後の 1s 以下でローラは設計通りに回転を始めボール・ローラ間の滑り摩擦力をロードセルが測定していることを確認し、開発装置が本研究の実験装置として妥当であることを検証した。
- (3) かさ密度 2.6, 2.8, 3.7, 4.3g/cm<sup>3</sup> の 4 水準の膜において、30%RH 大気湿度下で保管後の寿命が最も安定である膜は、かさ密度 3.7 g/cm<sup>3</sup> の膜であることを明らかにした。かさ密度 3.7g/cm<sup>3</sup> 以下の膜は 30%RH 大気湿度下での保管により寿命が低下する。その低下度合いはかさ密度が低いほど大きい。すなわち、保管 0 日の寿命の半分以下の寿命になるまで、かさ密度 2.6g/cm<sup>3</sup> の膜は 2 日、2.8g/cm<sup>3</sup> の膜は 4 日であるのに対し、3.7g/cm<sup>3</sup> の膜は 50 日経過後でも保管 0

日の寿命の 65%の寿命を維持する。また、かさ密度  $4.3\text{g/cm}^3$  の膜は、保管後 2 日で保管 0 日の寿命の 2 倍程度に寿命が延長し、その後低下し、保管後 10 日ほどで保管 0 日の寿命に近づく。よって、かさ密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜が 30%RH 大気湿度下で保管に対し、最も安定であると結論した。かさ密度  $3.7\text{g/cm}^3$  以下の膜の寿命低下の理由は、保管時間に伴い空隙部に酸化物が形成されるためと考えられ、膜密度の低下に伴う酸化速度の増加は、空隙率の増加と関係していると考えられる。かさ密度  $4.3\text{g/cm}^3$  の膜の寿命が保管による一時的な増加を示す理由として、膜とローラの界面部の酸化物の影響が考えられる。

- (4) かさ密度 2.6, 2.8, 3.7,  $4.3\text{g/cm}^3$  の 4 水準の膜のうち、膜厚が変わっても寿命が影響を受けない、すなわち安定な膜は、かさ密度 3.7,  $4.3\text{g/cm}^3$  の膜であることを明らかにした。かさ密度 3.7,  $4.3\text{g/cm}^3$  の膜は膜厚  $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$  の範囲で寿命が一定である。一方、かさ密度 2.6,  $2.8\text{g/cm}^3$  の膜は膜厚の増加と共に寿命が指数関数的に増加する。かさ密度 3.7,  $4.3\text{g/cm}^3$  の膜を潤滑特性測定試験の途中で中断して摺動痕を観察すると膜の一部に剥離現象が見られる。また、摩擦力と寿命の関係がいわゆる SN 曲線になる。すなわち、寿命が膜厚に依存しない理由は寿命が疲労に支配されるためである。かさ密度 2.6,  $2.8\text{g/cm}^3$  の膜は摩耗形態が凝着摩耗であるため寿命は膜厚に依存する。
- (5) 大気湿度下での保管劣化に対し安定、かつ膜厚変化に対し安定なかさ密度  $3.7\text{g/cm}^3$  の膜を組み込んだ軸受の寿命は、従来のスペーサ形式③で、スパッタロットが変わっても目標値 260h を安定して越えることを確認した。軸受寿命は試験機に取り付けてから試験スタートするまでの真空中での保持時間に影響されるが 24 時間保持すればそれ以上保持する必要はない。さらにスペーサ形式②にするとローラ数が 24 個から 16 個に減るが、軸受寿命は安定して 2000h を越える。



## 8.2 今後の課題

- (1) 技術的には、軸受寿命が 2000h を越えるスペーサ形式②の長寿命の理由の解明が必須である。寿命延長要因として、 $\phi 4.00\text{mm}$  のローラが  $\phi 3.97\text{mm}$  のボールに 8 個置き換わった事による  $0.24\text{mm}$  分の円周方向隙間増加の影響や、ローラが 24 個から 16 個に減った事による軌道面との脈動効果の影響を視野に入れ、試験後軸受の分解調査から進めていき、寿命延長のメカニズムを解明する予定である。
- (2) 本研究により、固体潤滑クロスローラ軸受の品質・信頼性を確保する手段を確立した。今後、更なる長寿命膜の開発が要望されると考えられる。低密度膜は大気湿度下での保管劣化が大きく製品としては採用できないが、基板に表面エネルギーの大きなエッチ面が付着する比率が高いため膜が剥離し難くなり寿命が長くなることが今回明らかにされた。また、高密度膜を 30%RH 大気湿度下で 2 日保管すると寿命が約 2 倍になるメカニズムは、膜とローラの界面付近の酸化が基板との剥離を抑制することによるものと予測された。これら両者の長所、すなわち基板との密着性の確保が長寿命膜開発にとって重要な課題となるであろう。

## 謝辞

本研究の遂行および論文の作成にあたり、指導教官および学位論文審査委員として終止懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました九州工業大学工学部教授 兼田 楨宏博士，同助教授 松田健次博士に深く感謝し，厚く御礼申し上げます。

本論文の作成にあたり学位論文審査委員として数々の有益なご助言とご指導を賜りました九州工業大学工学部教授 中島克洋博士，長谷部光弘博士に深く感謝致します。

また，本研究の遂行にあたって，実験装置の便宜を図って頂きました九州工業大学工学部助手 西川宏志氏，XRD 分析を行って頂きました機器分析センター技官 山本克巳氏，SEM，EPMA 分析を行って頂きました地域共同研究センター技官 木下まゆ氏にお礼申し上げます。

本論文は，株式会社安川電機に在任中に九州工業大学工学部博士後期課程の社会人学生として作成したものであり，株式会社安川電機 取締役信頼性推進部部长 清水喜文氏，信頼性推進部次長 山本正治氏，前信頼性センター長 小長龍吉氏をはじめ多くの方々にご理解とご協力を頂きました。なかでも直接の上司である信頼性推進部（信技）部長 加来久幸氏には暖かく見守って頂きました。深く感謝致します。

さらに筆者が九州工業大学工学部博士後期課程に進学する直接的なきっかけを与えて頂き，研究遂行においては，実験の計画からデータ解釈，日々のディスカッション，論文のまとめといったあらゆるサポートをして頂きました株式会社安川電機開発研究所部長 兼 九州工業大学大学院生命体工学研究科客員教授 池田満昭博士に心から感謝致します。

また，本研究の遂行にあたり，労を惜しまず実験に協力して頂いた九州工業大学大学院生命体工学研究科 平成 16 年度修論生 長島秀幸氏，森田剛氏，平成 17 年度修論生 有田覚氏に感謝の意を表します。また，平成 15 年度修論生 故村岡善之氏には感謝の意を表すると共にご冥福をお祈り申し上げます。

最後に，終止愛情をもって見守って下さった筆者の母である砂原初江，そして心の支えとなり常に健康に気を配り愛情を注いで下さった筆者の妻である砂原いつ子に心から感謝と敬意を示します。本当にありがとうございました。