

氏名	小 熊 清 典		
学位の種類	博 士 (工学)		
学位記番号	工博乙第88号		
学位授与の日付	平成19年3月23日		
学位授与の条件	学位規則第4条第2項該当		
学位論文題目	二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性と長寿命化に関する研究		
論文審査委員	主 査	教 授	兼 田 楨 宏
		”	増 山 不二光
		”	西 尾 一 政 (生命体工学研究科)
		”	恵 良 秀 則

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

半導体製造時に使用されるウェハ搬送用真空ロボットの関節部には、真空用グリースで潤滑された転がり軸受や固体潤滑剤である二硫化モリブデンスパッタ膜を被覆した転がり軸受が使用されている。真空用グリースは高温、高真空下で蒸発し軸受の寿命低下やウェハの汚染をもたらすので、固体潤滑剤の使用が切望されている。しかし、固体潤滑軸受の場合には、潤滑剤である二硫化モリブデン膜の損耗は避けられない。また、真空ロボットの試運転や軸受の保管は大気中で実施せねばならない。それ故二硫化モリブデンスパッタ膜には真空中で長寿命であることのほかに、大気中での稼働や保管によって寿命が低下し難いことが要求される。しかし二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性は真空中に比べて劣ることが知られている。したがって、この膜の大気中での潤滑特性を改善することが固体潤滑軸受を適用した真空ロボットの稼働時の長寿命化につながるようになる。潤滑特性の低下には大気中の水分が関係しているとされているが、そのメカニズムは未だ解明されていない。本論文は、上記事実を鑑み、二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中での潤滑特性を詳細に解析し、大気中での摩擦寿命を支配する因子が基材に対する膜の密着力と膜中の水分量であることを明らかにするとともに、これらの知見をもとに大気中で長寿命な二硫化モリブデンスパッタ膜を開発したものである。以下に論文の内容を示す。

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、固体潤滑軸受を真空ロボットに適用する場合の稼働までの工程や二硫化モリブデンスパッタ膜の潤滑特性に関する研究状況を詳細に検討し、この膜の大気中での潤滑特性を改善することが真空ロボットの稼働時の長寿命化につながることを示した。

第2章では、二硫化モリブデン膜を SUS440C 製ローラにスパッタ被覆するための装置と手順、ならびに膜被覆ローラの潤滑特性を大気中で評価する手法について説明した。

第3章では、二硫化モリブデンスパッタ膜の潤滑特性が膜中の水分量に影響されることを明確に示した。密度 $3.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜被覆ローラを 10 %RH に調整された潤滑特性評価装置にセットしてから測定開始までの時間（保持時間）と摩擦寿命の関係を調べ、摩擦寿命は保持時間とともに長くなり次第に飽和していくことを明らかにした。また、膜中の水分量を昇温脱離法や EPMA 分析などで評価し上記の実験結果を裏付けた。さらに、摩擦寿命が保持時間に依存することは実用化の上で問題となることを指摘した。

第4章では、密度が異なる4種類の膜（密度 2.6 、 2.8 、 3.7 、 $4.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ）で被覆したローラを 30 %RH の大気中に保管した場合の保管日数と摩擦寿命との関係を詳細に検証し、保管日数に対する摩擦寿命の変化のパターンが膜の密度によって異なることを確認した。すなわち、密度 $3.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以下の膜の摩擦寿命は保管によって減少する。特に、密度 2.6 、 $2.8 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜は保管前の摩擦寿命は長いが短期間の保管で摩擦寿命は急減する。一方、密度 $4.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜の摩擦寿命は保管日数とともに一旦増加した後に減少する。これらの原因を解明するために保管前

後の膜の表面分析を行い、前者の現象には膜のすきま腐食が関係し、後者の現象にはローラと膜との間の接触腐食が関係して接触腐食によって酸化した膜の密着力が変化すると推測した。ついで、この推測が正しいことを脱イオン水中での腐食電流の測定や大気中保管時の膜のナノインデンテーション法による密着力測定により検証し、膜被覆ローラを大気中で保管した場合の摩擦寿命の変化は、局部腐食（すきま腐食、接触腐食）に起因することを明らかにした。

第5章では、膜の密着力向上のために酸素を含有する二硫化モリブデンスパッタ膜作製法を提案し、酸素含有量 15.6 at%の膜は、ほとんどの二硫化モリブデン結晶のC軸が基材と平行になるため、はく離し難く長寿命であることを見出した。

第6章では、長寿命かつ大気中保管による寿命低下が少ない膜を得るために、保管前の摩擦寿命が長い密度 $2.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜の上に、水の浸入を防止する目的で密度の高い (3.7 または $4.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) 膜を形成した二層構造の二硫化モリブデンスパッタ膜を提案した。この膜の摩擦寿命に及ぼす大気中保管の影響を調べ、長寿命かつ保管による寿命低下が少ない膜構成は、密度 $2.6 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜 (膜厚 $0.4 \mu\text{m}$) の上に密度 $3.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜 (膜厚 $0.2 \mu\text{m}$) を配置した二層膜であることを示した。

第7章では、膜被覆ローラの摩擦寿命が保持時間の影響を受けないようにするために、膜形成後にスパッタ装置内に乾燥空気を導入する工程を追加した新しい膜作製方法を提案した。この方法で作製した膜被覆ローラの摩擦寿命が保持時間によらず長寿命でしかもほぼ一定であることを確認した。

第8章は結論であり、本研究の成果を要約し、残された課題について言及した。

学位論文審査の結果の要旨

本論文は、真空機器の転がり／滑り面の固体潤滑剤として著名な二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中でのトライボ特性を向上させる成膜法の基盤を確立したものである。

真空ロボットなどの真空機器の軸受には二硫化モリブデンスパッタ膜が潤滑剤として使用されることが多い。この理由は二硫化モリブデンが真空中で良好なトライボ特性を示すためである。しかし、二硫化モリブデンの大気中での潤滑特性は真空中に比べて極めて劣ることが知られている。ところで真空機器の試運転や軸受の保管は大気中で実施せねばならない。それ故、二硫化モリブデンスパッタ膜には大気中での稼働や保管によって寿命が低下し難いことが要求される。すなわち、この膜の大気中でのトライボ特性の改善が真空機器実稼働時の長寿命化に直結する。大気中での二硫化モリブデンのトライボ特性の低下には大気湿度が関係しているとされているが、その低下機構は未だ解明されていない。

これに対して著者は、二硫化モリブデンスパッタ膜の大気中でのトライボ特性を詳細に実験解析し、大気中での摩擦寿命を支配する因子が基材に対する膜の密着力と膜中の水分量であることをそのメカニズムを含めて明らかにし、これらの知見をもとに大気中で長寿命な二硫化モリブデンスパッタ膜の作成手法を開発して、その効果を確認している。

まず、真空機器の実稼働時までの工程や二硫化モリブデンスパッタ膜のトライボ特性に関する従来の研究状況を詳細に検討して、この皮膜の大気中での保管手法並びに大気中稼働時のトライボ特性の改善が真空機器の真空下実稼働時の長寿命化につながることを明らかにして研究指針を確立している。また、トライボ特性の相互比較のためには実験開始までの試料保持時間と湿度環境を同一にすることが基本であることを昇温脱離法や EPMA 分析などによる膜中水分量の評価によって検証してこれを実験推進基盤とするとともに、従来の実験解析手法の不備を指摘している。

ついで、密度 $3.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 以下の膜の摩擦寿命は大気中保管日数によって減少するが密度 $4.3 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ の膜の摩擦寿命は保管により一時的に増加した後低下する機構を究明している。前者の場合には、空隙率が高いため湿潤下では空隙部に水が浸入して膜表面と空隙内部との間に酸素濃淡電池が形成され空隙部内壁の膜が腐食される隙間腐食が原因であり、後者の場合には二硫化モリブデンスパッタ膜の (00・2) 面間隔が大きいことに起因して基材膜界面において膜側が腐食される接触腐食が原因であることを脱イオン水中での腐食電流の測定によって明らかにするとともに、これらの局部腐食に伴い大気中保管時の膜の密着力が増減する現象をナノインデンテーション計測で求め

られた負荷曲線の独創的解釈によって検証している。すなわち、密度の低い膜では隙間腐食によって膜中酸化物が保管時間とともに多くなるため摩擦寿命が低下すること、密度の高い膜では基材膜界面における膜側の酸化の程度が保管期間によって異なり密着力が変化するため摩擦寿命も保管期間に依存することを示して基材界面間の酸化は密着力の増加つまり摩擦寿命の増加をもたらすことを明らかにしている。また、この密着力評価結果に基づいて、密度の低い膜ほど二硫化モリブデン結晶のC軸が基材と平行になっている割合が多く密着力が高いことを見出し、低密度膜の保管初期の摩擦寿命は長いことを指摘している。

最後に筆者は、基材との密着強度が強く、膜寿命が大気湿度下での保管や稼働で影響され難い皮膜の作成方法を本研究成果に立脚して提案している。まず、膜の密着力向上のために酸素を含有する二硫化モリブデンスパッタ膜作製法を開発し、摩擦寿命は膜の酸素含有量の増加とともに長くなり酸素含有量 15.6 at% でピークを持つことを示すと同時に、15.6 at% 膜ではほとんどの二硫化モリブデン結晶のC軸が基材と平行になることを見出している。ついで、二層膜の作成方法を開発し、大気中において長寿命であり保管による寿命低下の少ない膜は、保管初期の摩擦寿命の長く基材との密着力の強い低密度膜の上に水が浸入し難く大気保管による寿命低下のしにくい高密度膜を配置した二層膜であることを検証している。また、膜内に水を入り難くするためには膜形成後にスパッタ装置内に乾燥空気を導入する工程を追加することであることを見出し、この方法で作製した被膜材の摩擦寿命は保持時間によらず長寿命でしかもほぼ一定であることを実証している。

以上、本論文は二硫化モリブデンスパッタ被膜材の摩擦寿命が大気中保管によって低下する機構を明らかにして、これらの知見をもとに大気中で長寿命な二硫化モリブデンスパッタ膜の作成手法を確立したものであり、機械工学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認められる。

なお、本論文に関し、審査委員並びに公聴会出席者から密度-空隙率-結晶面間隔の関係、腐食機構の妥当性、摩擦寿命と密着力の関係、密着力評価の妥当性、摩耗量と EPMA 分析の関係、摩擦力・湿度・温度・寿命間関係等について種々質問がなされたが、いずれも著者の適切な説明によって質問者の理解が得られた。外国語に関しては、英語は投稿論文、独語は専門論文の和訳と内容をもとにそれらの学力を確認した。以上の結果、審査委員会は著者が本学大学院博士後期課程修了者と同等以上の学力を有すと判断するとともに、学位論文審査に合格したものと認めた。