

摩擦プロセスの新たな活用

—摩擦誘起薄膜合成—

田邊 匡生* 大崎 淳也¹⁾* 伊藤 孝郁²⁾*
塚田 大智¹⁾* 小山 裕³⁾*

1. はじめに

グラフェンのような2次元材料は、共有結合やイオン結合のような強い結合で形成された単原子層が一層ずつファンデルワールス力などの弱い結合で積み重なる層状構造を有する⁽¹⁾。遷移金属カルコゲナイドの一種である二硫化モリブデン(MoS₂)は、古くから潤滑材として利用される層状化合物であり、硫黄原子間の弱い結合に起因して各層がずれやすい特長から、機械部品の摺動部における摩擦低減に活用されている^{(2)–(4)}。従来までの研究において、エンジンを構成する材料のひとつである高炭素クロム軸受鋼(SUJ2)やステンレス材料などの基材表面において、ポリ- α -オレフィン(PAO)溶媒中に溶質としてジアルキルジチオカルバミン酸モリブデン(MoDTC)を加えた溶液が存在すると、摩擦界面で基材との化学反応が生じ、基材表面上にMoS₂がフレーク状に析出することが知られている。MoS₂粒子の大きさは基材の表面粗さにもよるが、1~数 μm サイズで表面凸部に形成し、これまで透過電子顕微鏡(TEM)観察やラマン分光測定により、これらMoS₂は最表面にて層状構造を有することが分かっている⁽³⁾⁽⁴⁾。

一方で、MoS₂をはじめとする層状化合物は、その結晶構造に起因して特異な電子物性が発現することから注目され、最近多くの研究がなされている^{(5)–(20)}。そのひとつとして、MoS₂は分子1層まで容易に薄膜化できることから電界効果型トランジスタ(FET)のチャンネルに適用されている⁽¹¹⁾。例えば、限定された層内におけるキャリアの長寿命・高移動度

をデバイス構造に実現できるため、従来のシリコンデバイスでは設計できなかった高速化や省電力化の実現、さらに水素生成触媒表面としての適用が期待されている⁽²⁰⁾。しかしながら、これらの研究で使用されている結晶のほとんどが天然鉱物のMoS₂であることから分かるように、MoS₂の成膜技術は確立されていない。その主たる原因は、MoS₂の層状構造を形成する反応メカニズムがいまだに未解明であり、ファンデルワールス力を制御するには至っていないことにある。

そこで、我々は摩擦界面の高温・高圧かつせん断が生じる特異な反応場を活用して、MoS₂層状薄膜を形成する新規合成法(摩擦誘起合成プロセス)を提案し、メカニズムの考察や合成条件に関する研究開発をはじめている⁽²¹⁾。PAOの溶媒に添加するMoDTCの摩擦界面における摩擦誘起反応について、摩擦条件(荷重、温度、すべり速度等)を制御して、最適化することで、MoS₂を層状構造の単結晶としてサブミリサイズの面積に成膜できることが分かってきた(図1参照)。いまのところその実測は極めて困難であろうかと思われるが、高温・高圧下の極限状態における化学反応の素過程による新規な薄膜形成プロセスであると考えている。合成反応に適する摺動条件をプロセス指針として確立し、摩擦をポジティブに捉える革新的反応として生産プロセスに活用されることを目指している。本手法は真空を必要としないプロセスであるため、ものづくりにおける成膜エネルギーコストの削減が期待できるだけでなく、摩擦誘起のプロセスであるため、任意の場所に必要な形状・サイズ・膜厚での成膜が可能となり、その効果としてフォトリソグラフィの工程を必要としない少量多品種のものづくりに適する。本稿では、事始めとし

* 芝浦工業大学；教授(〒108-8548 東京都港区芝浦3-9-14)

** 東北大学；1)大学院生，2)大学院生(現 住友金属鉱山㈱)，3)教授

Novel Friction Induced Crystal Growth of 2D Layered Materials; Tadao Tanabe*, Junya Osaki**, Takafumi Ito**, Daichi Tsukada**, Yutaka Oyama** (*Department of Engineering and Design, Shibaura Institute of Technology, Tokyo. **Department of Materials Science and Engineering, Tohoku University, Sendai)

Keywords: friction induced process, MoS₂, tribology, tribo chemistry, MoDTC, sliding effect, 2D layered structure, photoluminescence

2020年8月17日受理[doi:10.2320/materia.59.527]

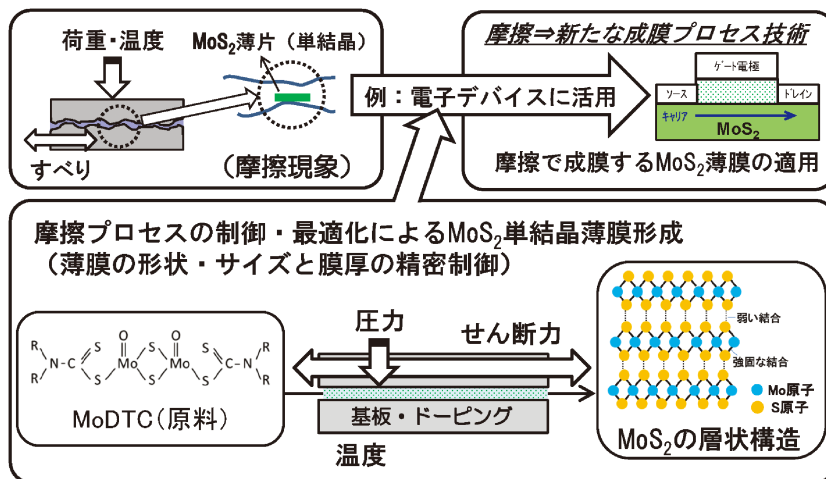


図1 摩擦現象に基づく摩擦誘起プロセスの研究展開.

て取り組んでいる摩擦誘起薄膜合成に関する研究を紹介する.

2. 摩擦誘起合成プロセス

執筆者らが以前に研究コーディネーターとして、ナノレベルの視点に基づく低摩擦研究に関するプロジェクトの推進に携わっていたとき、テラヘルツ光源結晶として研究しているGaSeと同様の層状化合物であることからなじみがあるMoS₂は、エンジンの摩擦界面において層状構造形成が温度や荷重、せん断速度の摩擦条件に強く依存することを知った。その時、摩擦条件を制御して最適化することにより半導体デバイスに適用できる高品位の層状単結晶を作製できるのではないかとひらめいた。特にMoS₂の成膜はCVD(化学気相析出法)による研究開発がなされているが、反応温度が800℃以上と高温であるため、蒸気圧が高いS(硫黄)はCVDへの適用が難しい材料である⁽²²⁾⁻⁽²⁴⁾。摩擦誘起合成プロセスにおいては、摩擦界面という閉じ込められた空間における急激な温度と圧力の増加と面内/面外の大きな異方性を活用することで、摩擦と同じ面内の層構造を有するMoS₂層状薄膜が形成する。成膜条件は摩擦の3態における境界潤滑であり、制御すべき摩擦パラメータは①荷重、②温度、③せん断速度、④基板の種類と表面粗さ、⑤溶液濃度、⑥摩擦プロセス時間である(図2)。

MoS₂の生成メカニズムとして幾つかの素過程が提案されているが⁽⁴⁾⁽²⁵⁾、いまだに明らかになっていない。実験的にも高温・高圧の条件だけでは反応は進まず、せん断力がこの反応を誘起していると考えられている。図3を用いて、その仮説を説明する。2つの表面が相対運動することで、添加剤として非摩擦界面に存在しているMoDTCが高温・高圧の雰囲気である摩擦界面にもぐり込む(① MoDTCの移動)。摩擦界面における温度や圧力は計測できていないが高温(450~850℃)・高圧(1 GPa)の瞬時の変化が予想されており⁽²⁶⁾、せん断力を含めてMoDTCを反応する駆動力となる(② MoDTCの反応)。ナノ秒程度の短時間における温度と

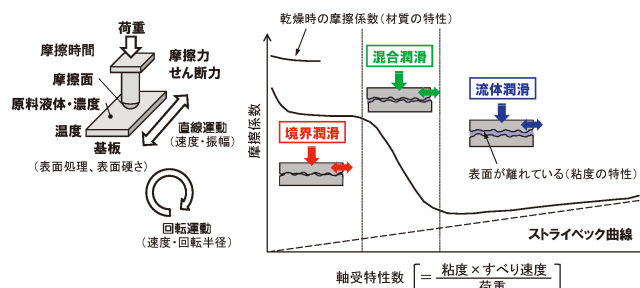


図2 摩擦誘起プロセスにおける制御パラメータ.

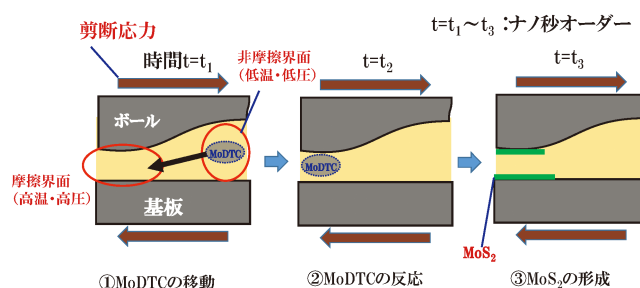


図3 摩擦誘起プロセスにおけるMoS₂の生成(仮説).

圧力の変化とせん断力により電子やイオンを含む反応が誘発されるMoS₂の生成メカニズム(③ MoS₂の形成)を我々は考えている。

せん断という力学場の中でエントロピーが減少するプロセスを成膜に活用する研究はとても希有であり、我々が知る限り、1970年代のNASAにおける摩擦による金属の結晶化だけである⁽²⁷⁾。力学的エネルギーが熱や摩擦粉に変わりエントロピーが増大する過程である、いわゆるメカノケミカル反応は、どちらかというとき焼き付きや摩擦・摩擦粉などとして産業界では嫌がられているものであるが、逆に本研究はそれを積極的に活用しようとするものである。摩擦を活用するプロセスは成膜に限定しなければ、シリコン結晶をパワーデバイス

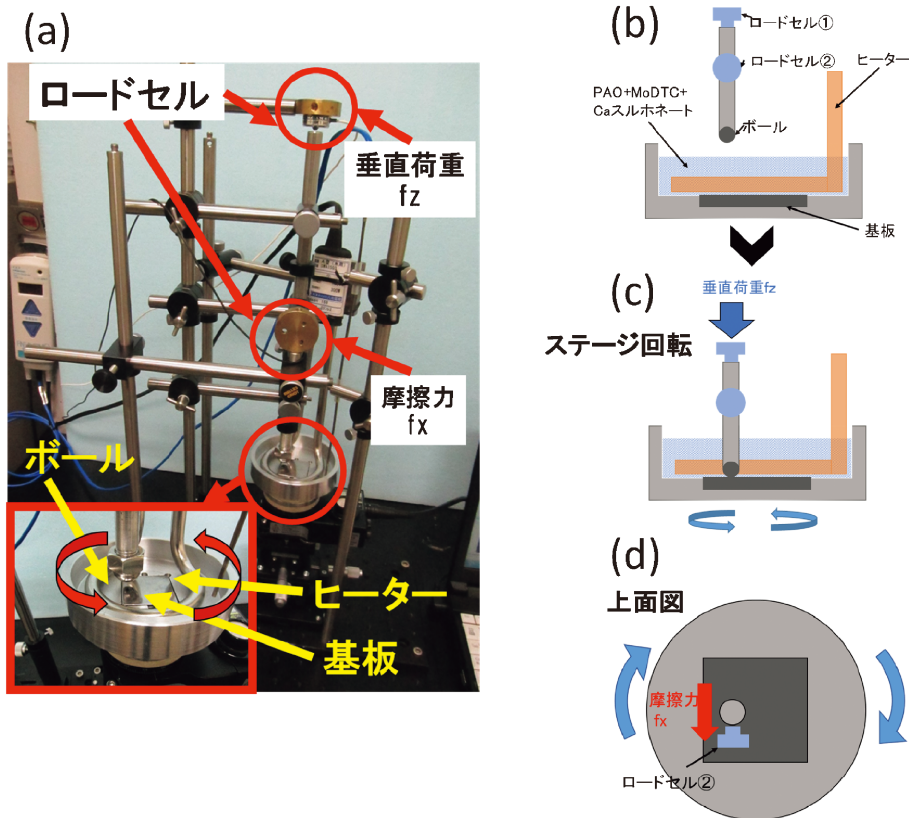


図4 摩擦誘起成膜装置(摩擦試験機).

に活用することを目的とする抵抗率(粒径)制御のほか、摩擦熱を局所的に発生させながら材料を攪拌させる金属接合がある。

3. 摩擦誘起成膜装置の構築

図4(a)に外観図を示すように、現在構築している摩擦誘起成膜装置はボールオンディスク型の摩擦試験機であり、回転ステージとするオイルバスの底部に設置する基板表面に相手材としてのボールが接触する。ボールを固定するロッドの反対側にはロッドとは独立にロードセル①を設置してあり(図4(b))、基板があるステージを上下に移動することにより印可荷重(f_z)を制御できる。溶液を満したオイルバスのステージを回転させることにより発生する摩擦力(f_x)を水平面内に設置するもうひとつのロードセル②で測定する(図4(c)(d))。これらの測定値から摩擦係数を算出する。溶媒は合成油であるPAOを用いて、溶質とするMoDTCを摩擦界面で反応させることで、基板表面に MoS_2 が成膜する。

4. 摩擦誘起プロセスによる MoS_2 薄膜の生成特性

基板はステンレス(304, 316, 403, 405, 420, 430)およびゲルマニウム単結晶Ge(100)として、相手材のボールは高炭素クロム軸受け鋼(SUJ2)とした。摩擦条件は印加荷重が10 N、基板温度は 80°C 、すべり速度は 2.6 mm/s である。

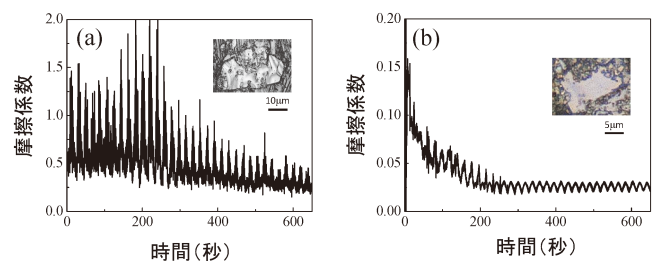


図5 摩擦誘起プロセスにおける摩擦係数の時間変化。(a) SUS430基板 (b) Ge(100)基板

(1) 摩擦係数測定/光学顕微鏡観察

基板としてSUS430およびGe(100)を用いたときの摩擦係数の時間変化を図5に示す。溶液の温度はそれぞれ、 80°C と 150°C であり、いずれにおいても摩擦係数が摺動時間の経過により減少していることが分かる。摩擦係数の振幅はステージの1回転に対応しており、水平水準器を用いてステージの水平を調整しているが、わずかな傾きによる荷重の変化により摩擦係数が振動する。SUS430を基板とするときの摩擦係数は約10分間の摺動により0.6から0.3に低減する。SUS430基板は#400のエメリー紙により研磨しており、表面粗さ(Ra)は3D測定レーザー顕微鏡(島津製作所製OLS4100)で測定した値として0.02である。なお、相手材であるSUJ2のボール表面の粗さは0.008である。Ge(100)基

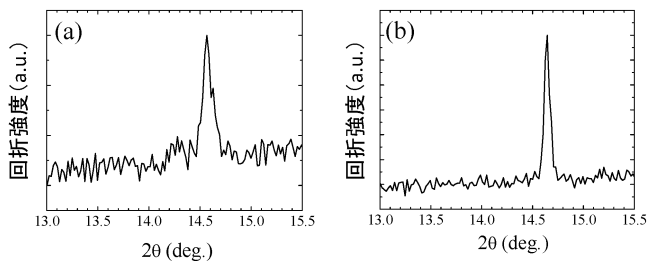


図6 摩擦誘起プロセス後の摺動部におけるX線回折パターン(Cu K α 線)
(a) SUS430基板 (b) Ge(100)基板

板は表面を鏡面仕上げしており、約5分の摺動により摩擦係数は0.13から0.03に低減する。基板とボールの材料に対するヤング率とポアソン比からヘルツの接触理論に基づいて接触面積を見積もるとSUS基板の場合は約100 $\mu\text{m}\phi$ であり、最大圧力は1 GPaである。

摺動部周辺には図5の挿入図に見られる薄膜結晶が形成していることが光学顕微鏡で観察される。いずれもMoS₂の6回対象の結晶表面構造に由来する三角形ドメインを確認できる。1辺の大きさとしてはSUS430およびGe(100)のそれぞれに対して、50 μm と20 μm である。

(2) X線回折測定

摺動後のSUS430およびGe(100)の各基板表面に対してXRD測定を行った結果を図6に示す。いずれの回折パターンにおいても19°付近の基油であるPAOからのブロードな回折ピークとともにMoS₂(002)からの回折ピークを14.6°付近に確認でき、MoS₂が生成していることが分かる。ピーク位置はSUS430よりもGe(100)の基板表面において高角度側にあり、かつ半値幅は半分程度と小さい。このことからGe(100)に生成するMoS₂は層間距離が平均的に狭く、より平滑な表面に生成する結晶であるために圧縮されて、配向度が大きいことが考えられる。

他のステンレス基板としてはSUS304のみ同じ回折ピークが検出され、MoS₂の生成が確認できるが、その他のステンレス基板ではこの摩擦条件でMoS₂は生成しない。ステンレス表面におけるMoS₂生成の有無について、表面硬さとCr含有量に対してプロットしたものを図7(a)に示す。6種類のステンレス表面における結果だけであるが、表面硬さが小さく、Cr含有量が高いステンレス表面においてMoS₂が生成しやすい傾向があり、MoDTCからMoS₂の還元反応にCrが有効に機能していることと矛盾しない。MoS₂がMoO₃を中間体として生成することを仮定して、ゲルマニウムやシリコンの酸化反応も含めた自由エネルギー変化を考えると図7(b)の通りである。

(3) ラマン分光測定

SUS430とGe(100)の基板表面に生成したMoS₂の室温におけるラマンスペクトルを図8に示す。層状構造の面内と面

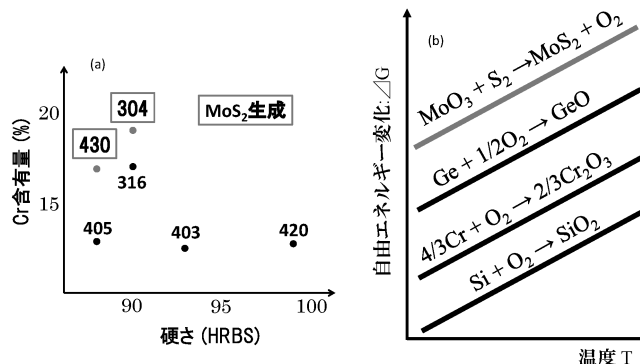


図7 (a) 摩擦誘起プロセスにおけるMoS₂生成の有無と基板の特性
(b) MoS₂生成反応と基板表面における酸化反応の自由エネルギー線図

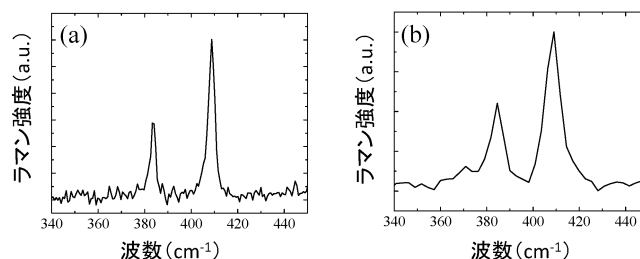


図8 摩擦誘起プロセス後の摺動部における顕微ラマンスペクトル。
(a) SUS430基板 (b) Ge(100)基板

外に対応するE_{2g}¹とA_{1g}¹の各分子振動モードによるラマンピークを383 cm⁻¹と408 cm⁻¹付近に確認できる。これら2つのピークの間隔から層数を見積もることができ⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾、いずれの基板表面に生成したMoS₂についてもその間隔は25 cm⁻¹より小さいことから、層数は5~6層である。また、結晶性については面内振動モードE_{2g}¹の半値幅で議論でき⁽³¹⁾、CVD法により成膜したMoS₂の半値幅は10 cm⁻¹であるのに対して、SUS430とGe(100)の基板表面に生成したMoS₂結晶における半値幅はそれぞれ2.6 cm⁻¹と3.4 cm⁻¹であり、天然鉱石を劈開したものと同程度であることから、摩擦誘起プロセスにより成膜した薄膜の結晶性は高いといえる。

図9はGe(100)の摺動部における光学顕微鏡観察および顕微ラマンマッピングの結果である。ラマンマッピングはMoS₂の面外振動モード(A_{1g}¹)に帰属するピーク強度分布である。摺動部に幅2~3 μm のMoS₂が形成していることが分かる。

(5) フォトルミネッセンス測定

図10にSUS430およびGe(100)基板表面に生成したMoS₂の室温におけるフォトルミネッセンス(PL)スペクトルを示す。ピーク波長656 nm(1.89 eV)のブロードな発光とあわせて、694 nm(1.79 eV)にショルダーが見られる。1.89 eVの

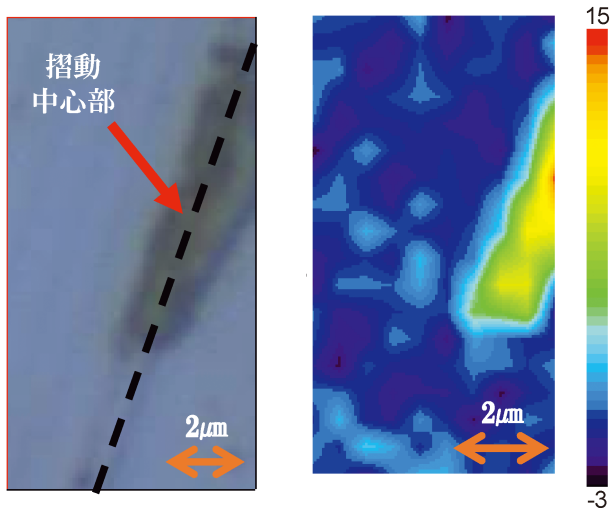


図9 ゲルマニウム基板表面に摩擦誘起成膜した MoS₂ 薄膜。
(左)光学顕微鏡像 (右)ラマンマッピング像

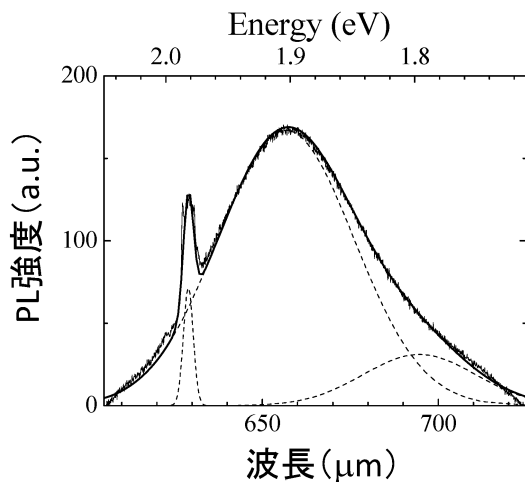


図10 摩擦誘起プロセス後の摺動部における PL スペクトル(基板: SUS430基板)

メインピークは MoS₂ 結晶中で電子と正孔の対がクーロン力によって束縛状態となった自由励起子(フリーエキシトン)による発光であり⁽³²⁾⁽³³⁾, 室温においてエキシトン発光が検出できたことは結晶における欠陥密度と不純物濃度のどちらも低く, 半導体レベルの高い結晶であることを示している. 1.79 eV における発光はエネルギーの大きさとして束縛励起子(トリオン)によるものである⁽³²⁾. 628 nm 付近の鋭い発光はアルキル基のラマンピークであり, 532 nm の励起光に対する波数としては 2873 cm⁻¹ に相当する. ラマン分光測定ならびにフォトルミネッセンス測定を行う前に基板表面を有機溶媒で洗浄しているが, 完全に除去していないことが分かる.

(6) MoS₂ の生成エネルギー

SUS430 と SUJ2 の各基板に, SUJ2 のボールを相手材と

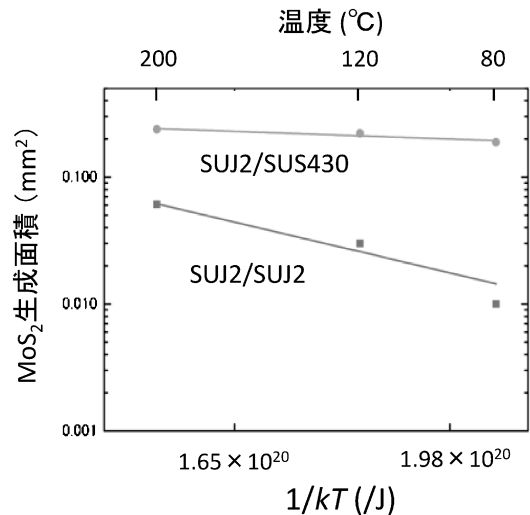


図11 MoS₂ 生成面積とプロセスにおける基油温度の関係.

して接触させた表面に対して, 80, 120, 200°C の基油温度で MoS₂ 薄膜を摩擦誘起プロセスにより生成した. ボールの摺動部に観察される黒く変色した部分から MoS₂ のラマンピークが確認されることからその部分を MoS₂ 生成面積とみなし, 生成する MoS₂ の面積を成膜時の基油温度でプロットしたものを図11に示す. SUJ2 と比較して, SUS430 を基板とすると生成面積が約10倍大きい. また, 相手材の種類にかかわらず, 程度の違いはあるが基油温度が高温になると生成面積が大きくなり, 生成エネルギーを見積もると, SUS430 と SUJ2 の各基板においてそれぞれ 10.8 meV と 81.3 meV である. 基板の種類と基油温度による生成エネルギーの差異から, 摩擦誘起による MoS₂ の成膜反応は表面組成と反応温度の影響を受けることが分かった.

5. まとめと今後の展望

本研究は新たな薄膜作製法である「摩擦誘起合成プロセス」により, ステンレスおよびゲルマニウムの基板表面に MoS₂ 薄膜を生成した. これまでの研究から摩擦誘起薄膜合成において, 摩擦係数の減少は層状構造を有する MoS₂ の形成に起因することが理解できる. 図3で示した反応メカニズムの仮説についてはいまのところ, ひとつの摩擦条件(印加荷重: 10 N, 基板温度: 80°C, すべり速度: 2.6 mm/s)における基材表面の反応性を考察しただけであり, 証明には不十分である. 今後の研究展開として, 図2に挙げる摩擦の各パラメータについて, 生成の効果を定量的かつ系統的に議論する必要がある. さらに接触点における温度と圧力の時間変化を知ることで, MoS₂ が生成する臨界摩擦条件と生成時間の議論が可能となる.

メカノケミカル反応により成膜した, いわゆるトライボフィルムである MoS₂ 薄膜から室温でエキシトン発光を確認したことは結晶として欠陥と不純物密度が低い, いわゆる結晶性が高いことを示すものであり, 半導体デバイスレベルのも

