ハードディスク潤滑剤の摩擦による 分解と表面の影響 —TOF-SIMS による分析—

沼田 俊充・森 誠之*

独立行政法人 産業技術総合研究所機械システム研究部門 ☎ 305-8564 茨城県つくば市並木 1 丁目 2-1
*岩手大学工学部応用化学科 ☎ 020-8551 岩手県盛岡市上田 4 丁目 3-5

(2003 年 1 月 7 日受理)

Friction Decomposition Reaction of Lubricant Oils Used for HDD and Chemical Effects of Slider Surfaces —Chemical Analysis by TOF-SIMS—

Toshimitsu NUMATA and Shigeyuki MORI*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Institute of Mechanical Systems Engineering,
1-2-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-8564

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5 Ueda, Morioka, Iwate 020-8551

(Received January 7, 2003)

Surface reactions on magnetic recording disks have been studied using our sliding test machine with ceramics slider under high vacuum conditions. Chemical changes of perfluoropolyether (PFPE) lubricant oils in the wear track were observed by time of flight secondary ion mass spectroscopy (TOF-SIMS). It was found that lubricant oils were decomposed even under very low loads less than 1 mN. The decomposition reaction was affected by the coating materials such as Al_2O_3 , diamond like carbon (DLC), TiN or c-BN on the slider. Lubricant oils reacted also with Al_2O_3 and TiN slider surfaces. Metal (Al, Ti) fluorides were detected by TOF-SIMS in the sliding track after friction experiments. Material transfer is confirmed by chemical wear of the slider material. The decomposition of lubricant molecules was initiated at the end group of molecules. On the other hand, DLC and c-BN sliders suppressed the decomposition of oil. With these materials, chemical wear was not observed. In conclusion, hard and chemically inert materials are suitable to develop a long-life head-disk interface.

1. は じ め に

磁気ディスク装置、いわゆるハードディスクはコンピュータの記憶装置として重要な役割を果たしている。現在、磁気ディスク装置はコンピュータの高速化、高機能化に伴って急速に年率 100 パーセントもの割合で記録密度の向上がなされており、研究レベルでは 130 Gbit/inch² に達している。

現在の磁気ディスク装置ではヘッドはディスク上を浮

上したまま走行し、情報の記録・再生を行っている。磁気ディスクの記録密度を向上させるためには、ヘッドとディスクの間隔（スペーシング）を短縮することが必要であり、現行機種では 20 nm 以下の値である。しかし、スペーシングを短縮するとヘッドとディスクが接触する確率が高くなり、ヘッドクラッシュが起こりやすくなる。さらに、磁気ディスク装置の起動・停止時にはヘッド度ディスクが接触するため摩擦・摩耗が問題となる。また、将来導入が検討されているコンタクトレコーディング方式では、常時ディスクとヘッドが接触したまま情報の記録・再生を行う。そのため、ヘッド-ディスク界面(HDI)

E-mail: t-numata@aist.go.jp

のトライボロジ特性を向上させ、磁性層を保護する潤滑油やカーボン膜の役割がますます重要になってきている¹⁻³⁾。

以前から、HDIにおける潤滑油の分解反応に関しては化学的な見地より様々な研究が行われてきた⁴⁻⁹⁾。しかし、潤滑油の分解プロセスに関してはいまだはっきりとした答えは得られていない。

本稿では磁気ディスク HDI の信頼性や耐久性に強く関係している保護膜、特に潤滑油の分解反応について表面科学の立場から検討した筆者らの研究例^{10, 11)}を紹介したい。

2. 分子状薄膜の反応解析

トライボロジ特性は分子状薄膜の化学構造に強く依存し、有機分子膜の構造解析は多くの分析方法を用いて行われている¹²⁾。高真空中で摩擦試験を行い、分解反応により発生する気体を質量分析法により検出する方法が多く用いられている⁴⁻⁸⁾。ここでは、摩擦面の化学変化をとらえるため、飛行時間型 2 次イオン質量分析計 (TOF-SIMS) を用いて表面分析を行った。

2.1 ハードディスクの表面構造

実験には Fig. 1 に示した 1.8 inch (48 mm) 磁気ディスクを用いた。ディスクの構造は表面から潤滑油膜、DLC 保護膜、磁性層、ガラス基板となっている。ディスク表面の潤滑油は、磁気ディスクで一般に用いられているパーフルオロポリエーテル (PFPE) 油 ($\text{HOCH}_2\text{CF}_2(\text{C}_2\text{F}_4\text{O})_n(\text{CF}_2\text{O})_m\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$) で、平均分子量は 2000、膜厚は 1 nm である。また、潤滑油膜の下には、水素添加 DLC 膜が 6 nm 成膜されている。

磁気ヘッドを想定したスライダには、シリコンウエハを加工したビームヘッドを使用した。摩擦面の形状は 50 μm 角の平面である。本研究ではこのビームヘッドの摩擦面に Al_2O_3 、TiN、ダイヤモンドライクカーボン (DLC)、c-BN (立方晶窒化ホウ素) の 4 種類の材質を厚さ 0.5 μm コーティングして使用し、潤滑油の分解に対するスライダ材質の影響について検討した。なお、DLC はスパッ

Fig. 1 Surface structure of magnetic disks.

タリングで成膜したものである。

2.2 TOF-SIMS による分析

本研究では、摩擦による磁気ディスク表面の状態変化を観察するために、TOF-SIMS の分析室に回転機構を組み込んで摩擦試験を行った。

TOF-SIMS 内で摩擦試験を行うために、専用のサンプルホルダを作成した。Fig. 2 にそのサンプルホルダの概略図を示す。これは、1.8 inch の磁気ディスクとスライダが取り付けられるようになっており、同時に摩擦試験機を兼ねている。スライダの押し付け荷重は、スライダのシリコンビームのたわみ量によって制御される。

TOF-SIMS の分析室に回転機構を設け、摩擦試験を行った。具体的には所定の回数摩擦後、回転を停止して摩擦トラックの部分进行分析した。分析終了後、再びディスクを回転させて摩擦試験を続け、所定の回数まで摩擦と分析を繰り返した。

摩擦条件は、荷重 0.8 mN、摩擦速度は約 8 rpm (0.01 m/s) である。また、TOF-SIMS の測定条件は一次イオンに Ga^+ 、加速電圧 15 kV、二次イオンの極性は正、分析面積は $120 \times 120 \mu\text{m}$ 、測定時間は 10 min である。

3. 潤滑油の分解とスライダの化学摩耗

Fig. 3 に摩擦回数 100 回における二次イオン C_2F_4^+ によるディスク表面のケミカルイメージを示す。このイメージでは明るいところほど二次イオン強度が強いことを示している。中央部分で暗くなっており、そこが摩擦痕であることがわかる。この結果より荷重 0.8 mN という極低荷重下 (実機の磁気ディスクでは 10 mN 前後) においても摩擦によってディスク表面から潤滑油が消失したことがわかった。

次に潤滑油の分解反応について検討するため、摩擦痕内部の各フラグメント強度を摩擦前の強度で規格化し、

Fig. 2 Tribotester for TOF-SIMS.

相対強度の摩擦回数に伴う変化を調べた。その結果を Fig. 4 に示す。この結果から、 $C_2F_4^+$ や $C_2F_4O^+$ の主鎖に由来するフラグメントでは摩擦回数が増えるにしたがって相対強度が徐々に減少することがわかる。しかし、

Fig. 3 Chemical image by TOF-SIMS. Slider: Al_2O_3 , Load: 0.8 mN, Number of sliding: 100.

Fig. 4 Disappearance of the lubricant by friction.

潤滑油の末端基に由来するフラグメント $CF_2CH_2OH^+$ は摩擦初期に相対強度が急激に減少しており、これは他のフラグメントとの傾向とは一致しない。このことは、潤滑油の化学的変質を意味している。言い換えれば、潤滑油の末端基部分が摩擦初期から反応していることを示している。

Fig. 5 に摩擦回数 100 回におけるディスク表面のマススペクトルを示す。このスペクトルは摩擦痕の内部の値から外部の値を差し引いた差スペクトルである。この差スペクトルから摩擦痕の内部では、炭素が多く検出されていることがわかる。これは摩擦によって摩擦トラックから潤滑油が失われ、下地の DLC 膜が露出したためと考えられる。

さらに摩擦痕の内部には Al が多く存在することがわかった。この実験において Al はスライダの Al_2O_3 にしか含まれていないため、摩擦痕に存在する Al はスライダから移着してきたものである。本実験において荷重は 0.8 mN (面圧約 1 MPa) であり、また Al_2O_3 は硬い材質であるため、スライダが物理的に破壊されたとは考えにくい。さらに、質量数 46 付近に AIF のピークが存在することが確認された。したがって、スライダは物理的に破壊され摩耗したのではなく PFPE 油と反応して化学摩耗を起こしたと考えられる。

PFPE 油の熱分解反応についての研究例では、 Al_2O_3 などの酸化物に PFPE のモデル化合物を吸着させて加熱したところ、モデル化合物が分解し、その反応に酸化物表面のルイス酸サイトと水酸基が重要な役割を果たしているという報告がある¹³⁾。また、PFPE 油の分解に対する Al_2O_3 の触媒の活性を報告した例もある¹⁴⁾。さらに、PFPE 油が分解したときに発生する気体に CF_2O があるが¹⁵⁾、 CF_2O は次式に示すように金属酸化物と反応し金属フッ化物と、 CO_2 を生成する⁴⁾。

このようにスライダと潤滑油が反応して AIF₃ といっ

Fig. 5 Subtract mass spectra observed from disk surface. Slider: Al_2O_3 , Load: 0.8 mN, Number of sliding: 100.

Fig. 6 Correlation between decomposition of the functional group and material transfer of Al. Slider: Al₂O₃, Load: 0.8 mN.

た軟質のフッ化物を形成し、それが摩擦によって Al₂O₃ が化学摩耗を起こしディスクに移着したと考えられる。

そこで、潤滑油の変質と Al の移着の間に相関関係について検討した。この実験では摩擦初期に注目したので、摩擦回数 10 回ごとに 100 回まで分析を行った。Fig. 6 に摩擦回数に対する末端基の減少と Al の移着の様子を示す。この結果より明らかに末端基の減少に対応して、Al の移着量が増加していることがわかる。このことから、潤滑油の分解は末端基から始まり、それに対応して Al₂O₃ が反応して AlF₃ を形成し、この AlF₃ は軟質なので摩擦によってディスク側に移着したと考えられる。一方、分解により潤滑油が失われると、下地の DLC が容易に摩耗することが知られている¹⁶⁾。すなわち、1 nm の潤滑油膜が硬質の DLC を摩耗から保護しているのである。

4. 潤滑油の分解に対するスライダ材質の影響

潤滑油の分解反応に対するスライダ材質の影響について検討するために、4 種類のスライダを用いて摩擦試験を行った。

潤滑油の消失量を定量的に評価するために、Fig. 3 に示したイメージから摩擦痕のイオン強度断面図 (Fig. 7) を作成し、図中に斜線で示したイオン強度損失面積を計算した。その結果を Fig. 8 に示す。Al₂O₃、TiN のスライダでは摩擦回数 400 回の段階ですでに潤滑油が消失していたのに対して、c-BN と DLC のスライダを用いた場合に潤滑油の消失量が少ないことがわかった。また、c-BN スライダの場合摩擦回数 1000 回でもほとんど潤滑油の消失は進行していなかった。一方、DLC は摩擦回数 1000 回では潤滑油の消失量がかなり増えていた。この結果から、潤滑油の消失量はスライダ材質に依存し、その序列

Fig. 7 Cross section of TOF-SIMS image. Number of sliding: 100, Slider: Al₂O₃.

Fig. 8 Effect of slider materials on lubricant loss.

は、Al₂O₃、TiN >> DLC > c-BN であることがわかる。

さらに TiN のスライダにおいても質量数 46 付近に Ti、質量数 67 付近に TiF のピークが確認され、スライダ材質のディスクへの移着が認められた。一方、c-BN のスライダを用いて摩擦試験を行った場合には、スライダ材質の移着は確認できなかった。

Fig. 3 で、潤滑油分子の主鎖と末端基の反応性の違いが示された。そこで、潤滑油分子の末端基のフラグメントイオン CF₂CH₂OH⁺ と主鎖のフラグメントイオン C₂F₄⁺ との相対強度の摩擦による変化を Fig. 9 に示す。Al₂O₃ および TiN のスライダを用いた場合には、この相対強度が摩擦によって急激に減少しており、潤滑油分子の末端基が優先的に消失したことがわかる。これに対して、DLC、c-BN のスライダを用いた場合にはこの相対強度はほとんど変化しておらず、潤滑油分子の末端基の選択的消失がない。したがって、Al₂O₃、TiN のスライダを用いた場合には潤滑油が激しく劣化するが、DLC、c-BN

Fig. 9 Effect of slider materials on tribochemical decomposition. Load: 0.8 mN, Number of sliding: 1000.

のスライダを用いた場合には潤滑油の摩擦耐久性が優れるといえる。

これらの結果から、Al₂O₃、TiNのようなスライダを用いた場合には、潤滑油とスライダ材質が反応して化学摩耗を引き起こし、ディスクにスライダ材質が移着し、潤滑油の分解を促進するため耐久性に劣る。Al₂O₃はルイス酸として作用するのでPFPE分子と反応し、分解反応を促進すると考えられる^{13, 17)}。また、TiNも表面にはTiO₂が存在すると考えられるので、これもルイス酸として作用する¹³⁾。そのため、これらの材質はPFPE分子と反応しやすいと考えられる。また、摩擦により表面が破壊されて生成する新生面は表面に欠陥を多く有しており、化学的に活性である。特にセラミックスの新生面はdangling bondを有するため、フッ化炭素化合物とよく反応する¹⁸⁾。これに対して、DLCやc-BNは、共有結合性の物質で活性なルイス酸サイトを持たない。このため、これらの材質は潤滑油に対して不活性なので、潤滑油の分解を促進することは無く、耐久性に優れているといえる。しかし、DLCにはラジカルサイトが残存するといわれており、さらに分解反応を抑制するには、これらの活性サイトを除去すると効果があると予想される。

5. ま と め

以上の結果より、0.8 mNという極低荷重下において摩擦により潤滑油のPFPEが消失することがわかった。

また、Al₂O₃、TiNをスライダに用いた場合にはAl、Tiがディスクに移着していることが確認された。これは、潤滑油とスライダが反応して、これらAl、Tiのフッ化

物を形成し化学摩耗を起こしたためであると考えられる。さらに、潤滑油分子の末端基のみが特異的に減少していることから潤滑油の分解は末端基から起きていることが示唆された。

潤滑油の分解反応に対するスライダ材質の影響について検討したところ、DLC、c-BNをスライダ材質に用いた場合には、潤滑油の分解を抑制できることがわかった。これらの材質はルイス酸として作用するAl₂O₃やTiNとは異なり共有結合性の物質であるため、潤滑油と反応しにくいと考えられる。

したがって潤滑油の分解を抑制しHDIの信頼性や耐久性を向上するにはスライダと潤滑油の反応を阻止することが重要であり、硬質保護膜には化学的に安定であることも求められる。

文 献

- 1) 森 誠之, 沼田俊充: トライボロジスト **43**, 388 (1998).
- 2) B. Zhou, Y.-W. Chung, 川久保洋一 (訳): トライボロジスト **43**, 382 (1998).
- 3) 沼田俊充, 森 誠之: 月刊トライボロジー **181**, 34 (2002).
- 4) S. Mori, N. Onodera and M. Itoh: Wear **168**, 85 (1993).
- 5) V.J. Novotony, X. Pan and C.S. Bhatia: J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2879 (1994).
- 6) B.D. Strom and D.B. Bogy: Wear **168**, 31 (1996).
- 7) B. Bhushan and Y. Cheng: J. Appl. Phys. **81**, 5390 (1997).
- 8) X. Yun, D.B. Bogy and C.S. Bhatia: J. Tribol. **119**, 437 (1997).
- 9) 雨宮哲夫, 吉野信行, 梅田芳男, 二瓶好正: 日本応用磁気学会誌 **19**, 50 (1995).
- 10) 沼田俊充, 七尾英孝, 森 誠之: トライボロジスト **47**, 400 (2002).
- 11) 沼田俊充, 七尾英孝, 三宅正二郎, 渡部修一, 森 誠之: トライボロジスト **47**, 406 (2002).
- 12) 大谷比呂子, 森 誠之: 応用物理 **64**, 1198 (1995).
- 13) P. Li, E. Lyth, D. Munro and L.M. Ng: Tribology Letters **4**, 109 (1998).
- 14) W. Morales: Tribology Trans. **39**, 148 (1996).
- 15) S. Mori and W. Morales: Wear **132**, 111 (1989).
- 16) 沼田俊充, 小野寺浩, 三宅芳彦, 森 誠之: トライボロジスト **4**, 374 (1999).
- 17) P.H. Kasai, W.T. Tang and P. Wheeler: Appl. Surf. Sci. **51**, 201 (1991).
- 18) X Wu, P. Cong, H. Nanao, K. Kobayashi and S. Mori: Langmuir **18**, 10122 (2002).