溝状テクスチャ付表面における分子層潤滑膜の表面流動特性*
(モンテカルロシミュレーションと PFPE 薄膜を用いた測定)張 賀 東*¹, 三 矢 保 永*², 山田 麻衣子*³Spreading Characteristics of Molecularly Thin Lubricant Over Surface with
Groove-Shaped Texture

(Monte Carlo Simulation and Measurement Using PFPE Film)

Hedong ZHANG, Yasunaga MITSUYA*⁴ and Maiko YAMADA⁴⁴ Department of Electronic-Mechanical Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

Spreading characteristics of molecularly thin lubricant on a grooved surface have been studied numerically by Monte Carlo simulations and compared with measurements obtained by perfluoropolyether (PFPE) thin film spreading on a solid surface with minute grooves. In the simulations, by incorporating the interactions between molecules and the side surfaces of a groove, the Monte Carlo method based on the Ising model was extended to the case of a surface with grooves and applied to simulate the spreading of non-polar lubricant inside a groove. Compared with the spreading on a smooth surface, lubricant spreads rapidly inside a groove, indicating an acceleration of the spreading along the groove. In the experiments, lubricant spreading on surfaces with groove-shaped textures was measured by making use of the phenomenon in which diffracted light vanishes in the lubricant-covered region. Based on the results showing lubricant spreading predominantly along the groove, the accelerating effect obtained in the simulations is well confirmed by the measurements.

Key Words: Lubricant Film, Spreading, Texture, PFPE, Monte Carlo, Ising Model, Groove, Surface Force, Diffraction, Image Measurement

1. ま え が き

磁気ディスク装置では、記録密度を向上するために、ディスク上を浮上する磁気ヘッドの浮上すきまをできるだけ小さくする必要があり、最近では 20 nm まで微小化されている。このような微小すきまを介した高速の相対運動を安定かつ高信頼に実現するために、ディスク表面に高分子の液体潤滑剤(PFPE)を薄く塗布する方法が採用されている。最近では潤滑膜の厚さは 1~2 nm の単分子レベルまで薄層化されている。単分子の膜においても、接触に対して十分な膜強度を有すること、また接触摺動によって減耗した場合にも迅速に回復する流動性を有することが要求される。最新の装置では、主鎖の端部に極性基を配置した潤滑剤(例えば PFPE Zdol)を使用し、ディスク表面の保護用に被膜される Diamond-Like-Carbon (DLC) の dangling bond に、この極性基を結合させて固定層とし、余剰高分子をその層の上に薄く重ねて流動層とした二

層構造により、膜強度と流動性の両立を図っている。前者は潤滑剤を表面に保持する機能(自己保持: retention)、後者は表面流動(spreading)により潤滑剤を補給させる機能(自己修復: replenishment)であり、互いに相反する要求条件である。これらの機能を両立させる条件を解明するために、分子層液体膜の表面流動特性への関心が高まっている。

ディスク表面潤滑膜の表面流動特性に関しては、主として実験的に研究が進められてきた。膜が比較的厚い場合には、摺動に伴う膜厚の変化が測定対象とされ、実ヘッドと実ディスク⁽¹⁾⁽²⁾、あるいはガラス摺動子⁽³⁾を用いて、バルク的な特性として測定された。分子膜としての特性は、潤滑剤の境界をステップ状に形成して、この境界からの表面流動特性を測定するなかで、注目されるようになった。実ディスクの表面をエッチングして形成した段差⁽⁴⁾、あるいはディップ法により半浸水して形成した段差⁽⁵⁾を用いて、ナノメートルの分解能で膜厚の時間変化が測定され、拡散現象としての分子膜的な特徴が観測された。最近では、分子膜的な特徴を解明するために、モンテカルロ(MC)法や分子動力学(MD)法によるシミュレーションが応用され始めている。微小な液滴の表面流動において観測される層状構造⁽⁶⁾が MC シミュレーションによっても

* 原稿受付 2001 年 2 月 19 日。

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院(〒464-8603 名古屋市千種区不老町)。^{*2} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科。^{*3} 名古屋大学大学院。

E-mail: mitsuya@mitsuya.nuem.nagoya-u.ac.jp

確認され⁽⁷⁾, またこのシミュレーション手法は極性基をもつ分子の場合に拡張された⁽⁸⁾. これらのシミュレーションでは, 対象空間を三次元格子に分割して, 格子点にある分子の移動をエネルギー最小法則に従って確率的に求めていく方法(Ising model)が用いられた.

自己保持や自己修復の機能は, マクロ的には表面エネルギーに支配される. 表面エネルギーは, 材料的な特性であるが, 表面のミクロな形状によっても見かけ上変化し, 表面の凹凸が等価的には表面エネルギーを変化させる役割をもつことが知られている. この特性を有効に利用すれば, ナノサイズの凹凸を表面に形成することにより, 表面エネルギーを制御して, 自己保持機能と自己修復機能を両立させる好条件を創成できる可能性がある.

そこで本研究では, 分子層サイズの溝が存在する表面を対象として, Ising モデルに基づく MC 法を拡張して, 溝内部における表面流動のシミュレーションを行い, 溝が表面流動を加速する効果をもつことを示した. また, 多数の微小な溝群が存在する表面として市販の CD の記録面を利用して, PFPE の微小液膜の表面流動実験を行い, その異方的な拡散現象から, シミュレーションで得られた表面流動の加速効果を確認した. 本研究は, 溝群によって生じる回折現象が表面流動によって消滅する現象を利用して, 溝内部の表面流動を初めて観測したものであり, 分子膜の表面流動現象に及ぼす表面形状の影響に関する最初の報告と位置付けられる.

2. モンテカルロシミュレーションの拡張

Ising モデルでは, 対象とする空間を三次元格子に分割して, ある格子点 (i, j, k) に分子が存在するか否かを, spin 変数 $S_{i,j,k}=1$, あるいは $S_{i,j,k}=0$ によって表示し, まず分子が存在しかつ隣接サイト(左右, 前後, 上下)に空きがある場合には, 移動に伴うエネルギー差を計算し, さらにこれのあるランダムな値と比較して, 移動の発生を確率的に求めていく⁽⁷⁾⁽⁸⁾. 分子に作用する力としては, 分子・分子間力(分子間力)と, 分子・表面間力(表面力)があり, それぞれのエネルギーを表すハミルトニアンを, H_{mm} , H_{ms} とすれば, 解析領域内の全分子系のもつエネルギーは以下のように表される.

$$H = H_{mm} + H_{ms} \dots\dots\dots (1)$$

$$H_{mm} = -\frac{J}{2} \sum_{i,j,k} \sum_{l,m,n} S_{i,j,k} S_{l,m,n} \dots\dots\dots (2)$$

$$H_{ms} = \sum_{i,j,k} S_{i,j,k} V_{i,j,k} \dots\dots\dots (3)$$

式(2)において, J は分子間力の結合定数である. 式

(3)の $V_{i,j,k}$ は表面力のポテンシャルであり, 分子に作用する van der Waals 引力の場合には以下の関係が用いられている.

$$V_{i,j,k} = -\frac{A}{z^3} \dots\dots\dots (4)$$

ここで, z は分子と表面の距離, A は Hamaker 定数に比例する定数である.

式(4)は, 対象とする一分子に作用する固体分子の作用を, 固体側の半無限空間にわたって積分して得られたものであり, 図1(a)に示すように固体側の表面が平坦に無限に広がっている場合の関係式である. Ising 法を, 溝がある場合に拡張する場合には, 分子間力については, 式(2)がそのまま適用できるが, 表面力については, 一つの底面と二つの側面について, ハミルトニアンを求める必要がある. この場合には, 二つの面が交差するエッジ近傍では, 図1(a)に示す半無限空間の条件が成立しないので, 厳密には式(4)はそのままでは適用できないことになる.

一方, 式(4)の導入においては, 対象とする分子の大きさが無視されているために, 高分子のように多数の原子で構成されている場合には, 式(4)は表面近傍では成立しなくなる⁽⁹⁾. すなわち, 式(4)自体にも近似が含まれているために, 式(4)を使用する限りは, シミュレーションは定量的に傾向を見るというレベルに限定されることになる. そこで, 本報告においても, 厳密性を追求するというよりも, 定量的な傾向を評価することを目的として, エッジ部においても, 式(4)をそのまま適用することとする. 式(4)をそのまま適用する場合には, 図1(b)に示すハッチング領域の分子の作用を二重にカウントするために, H_{ms} を過大に見積もることになる. しかし, 表面力のポテンシャルは距離の3乗に比例して減少するために, 過大の効果はエッジのごく近傍の分子に限定される.

一つの高分子を球と仮定し, その直径(分子回転半径 R_g の2倍)を単位長さとするれば, 座標軸は離散値で表示できるので, 図2に示すように溝の長手方向, 幅方向, 高さ方向に i, j, k を取る. なお, 図2に示し

Fig. 1 Interactions between a molecular and solid surface

た寸法は、潤滑剤分子の直径で無次元化したものであり、分子数と等価である。簡単のために、溝を構成する固体分子も同じ直径とし、表面力の大きさは、定数 A によって調整するものとする。また、 H_{mm} は隣接する6個の分子のみに作用するものとする。このとき、ハミルトニアンは以下のように表される。

$$H_{mm} = -\frac{J}{2} \sum_{i,j,k} S_{i,j,k} (S_{i-1,j,k} + S_{i+1,j,k} + S_{i,j-1,k} + S_{i,j+1,k} + S_{i,j,k-1} + S_{i,j,k+1}) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 H_{mm} は負であり、負の分子間力を意味する。また、表面力は溝の底面と二つの側面から作用するため、溝幅を b とすれば、 H_{ms} は以下の式で与えられる。

$$H_{ms} = -A \sum_{i,j,k} S_{i,j,k} \left[\frac{1}{k^3} + \frac{1}{j^3} + \frac{1}{(b-j+1)^3} \right] \dots\dots\dots (6)$$

高分子の移動は確率現象であり、最も近い隣接の空きサイトへ移動する確率を以下の式で与える。

$$p = \frac{1}{1 + \exp[\Delta H / (k_B T)]} \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 ΔH は分子移動前後の系のハミルトニアンの差、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度である。系のハミルトニアンが一つの分子の移動後に小さくなり、 ΔH が負になると、式(7)から移動確率が大きくなることがわかる。すなわち、分子の移動はエネルギー最小法則に従う。

分子配列の時間変化をシミュレーションする手順は以下のとおりである。

- (1) 分子を初期状態に配列する。また、 i, j, k を進めるための3列の乱数を発生しておく。
- (2) 乱数に従って格子点をランダムに走査する。いったん走査した格子点は、以降は除く。
- (3) 格子点に分子が存在する場合には、その分子は最も近い隣接の六つのサイトへ等確率に移動するも

のとして、第2の乱数に従って移動方向をランダムに決定する。

(4) 移動先のサイトに、すでに分子があれば、(2)に戻る。分子がなければ、式(7)より移動確率を計算する。この移動確率 p が0~1の範囲に均一分布する乱数 r より小さくなければ ($p \geq r$)、分子は目的のサイトへ移動する。 $p < r$ であれば移動せず、(2)に戻る。

系内のすべての格子点の走査を一巡させるために要する時間を1 MC ステップと定義する。1 MC ステップは単位時間に相当する。所定のステップの経過後に分子の存在する格子点の包絡面を求めれば、表面流動によって広がった面のプロファイルを得る。なお、プロファイルを求めるときには、表面と結合している分子系から分離した分子は蒸発したものとしてこれを除去する。ランダムな現象であるので、このようにして確定された面は、一般には凹凸の激しい面となる。実際には、これが平均化されて観測されるため、シミュレーションを10回を行い、その平均値で表面形状を表示した。さらに構内の厚さ分布をプロファイルとして表示する場合には、溝の幅にわたって平均化して表示した。

3. シミュレーションの結果

3.1 平滑な表面上における潤滑膜の表面流動

比較のために、まず平滑な表面上における表面流動を計算する。この場合には表面力としては、式(4)を $z = k$ として使用する。図2において両側面がないとし、三次元格子として長さ(c)×幅(b)×高さ(d)=301×10×10を用い、幅方向の境界には、周期境界条件を適用した。初期状態の分子膜としては、長さ(l)×幅(b)×厚さ(h)=151×10×5の分子を層状に整列して配置した。図3は、分子間力、表面力に関する結合定数を $J/k_B T = 2$ 、 $A/J = 200$ とした場合の計算結果であり、MC ステップ $t = 10,000, 50,000, 100,000$ において、幅方向の10列分を平均化した厚さ分布を比較して示す。ここで、横軸と縦軸は、それぞれ潤滑剤分子

Fig. 2 Model for simulation

Fig. 3 Spreading profiles of non-polar lube on smooth surface

の直径 $2R_g$ で無次元化されている。細い破線は初期状態である。経過時間とともに、分子が表面近傍に張り出して、階段のような形状を形成することがわかる。これは、分子間力が強い場合に観測される層状構造として知られているものである⁽⁸⁾。なお、本結果は平滑面における従来のシミュレーション結果⁽⁸⁾とほぼ完全に一致することから、計算手法およびプログラムの妥当性が確認できた。

3・2 溝中における潤滑膜の表面流動 図2の両側面を固体表面とし、表面力として式(6)を用いて計算した結果を図4に示す。なお、この場合には、周期境界条件が適用できないので、幅の増大に伴い計算時間が急増することになる。図4(a)は分子間力と表面力が図3と同じ場合、図4(b)は図3と比較して表面力/分子間力 A/J を2桁小さくした場合である。参考のために、図4には平滑な場合のMCステップ $t=100\,000$ におけるプロファイルを細い点線で示す。図4(a)について、図3に示した平滑な表面の場合と比較すると、以下の点に顕著な差異がある。まず、表面流動速度が大幅に増加した点、次に、階段のような層状構造がなくなり、全体が平滑化した点である。これらの特徴は、いずれも表面力の増大に起因していると考えられる。すなわち、三面で囲まれた溝内では、表面力が増大するために、表面方向への流動が増大して、これが表面流動を加速させることになる。図4(a)に

おいて、層状構造が消滅する理由は、平滑面においても、分子間力が弱くなると層状構造が消滅する⁽⁸⁾ことから、分子間力が相対的に弱くなったためと考えられる。

表面力を小さくした図4(b)について、図4(a)と比較すると、一層目(最下面)の表面流動領域の厚さが大幅に薄くなるが、薄い先端部の速度は、図4(a)に匹敵する速さが維持されている。これは、エッジ部に沿う速い表面流動が寄与しているためである。また、3層目と4層目の境界に層状構造が現れるが、これは、後述の図5(b)に示すように、側壁に沿った流動層を二次元的に平均化したために生じた擬似的な段差である。

平滑面と溝内部の表面流動特性を詳細に比較するために、MCステップ $t=100\,000$ における表面形状を図5(a)と5(b)に三次元的に表示する。溝内部における表面流動は一樣ではなく、エッジ部のほうが速いことがわかる。表面力が強くなるエッジ部に近づくに従って、表面流動が速いのは、合理的な結果であるが、第2章でも述べたように、過大に見積もっていることになる。なお、図4(a)、(b)に示した結果は、厚さを

(a) Coupling constants: $J/k_B T=2$ and $A/J=200$

(b) Coupling constants: $J/k_B T=2$ and $A/J=2.5$

Fig. 4 Spreading profiles of non-polar lube inside a groove

(a) On smooth surface

(b) Inside a groove ($b=10, d=10$)

Fig. 5 Comparison between surface-shapes of lubricants on smooth surface and inside a groove ($J/k_B T=2$ and $A/J=200$)

幅方向に平均化したものである。

3.3 表面流動に及ぼす溝幅の影響 溝幅の影響を調べるために、長さ・深さは図4と同じ(長さ $c=301$, 深さ $d=10$)にし、幅が $b=10, 50, 100$ の3水準について、この溝内に分子を5層に配置して計算を行った結果を図6に示す。相互作用定数が $J/k_B T=2$, $A/J=200$ の場合である。溝幅が広くなるに従って溝の影響が小さくなり、表面流動が遅くなるとともに、層状構造が現れてくるのがわかる。すなわち、溝がない場合の特性に近づく。参考のために、非現実的に狭い幅が $b=2$ の場合の結果を、図6中に極細の実線で示す。溝の側面の作用が最も大きくなるにもかかわらず、表面流動は、幅が $b=10$ の場合より遅いことがわかる。これは、表面から分離した余剰分子がないためと考えられる。

3.4 表面流動に及ぼす溝深さの影響 溝深さの影響を評価するために、溝深さとして $d=3, 5, 10$ の3水準について、図2に示す溝内部の l の領域を $l=51$ として、この領域を分子で満杯にした状態 ($h=d$) を初期条件として表面流動を計算した。溝幅は $b=10$ に固定したが、深さに応じて表面流動の領域が広がることを考慮して、格子長さについては、溝が深くなるにしたがって $c=601, 901, 1201$ に変えた。力のパラメータとしてはこれまでと同じ $J/k_B T=2$, $A/J=200$ を用いた。プロファイルについては、基本的にはこれまでの結果と同じであるので、ここでは、後述の実験結果との比較を考慮して、表面流動速度を求めることにする。すなわち、所定の時間間隔ごとにプロファイルを求め、それに基づき流動距離を時間に対してプロットする。ここで、流動距離は、図3のMCステップ $t=100\,000$ の膜厚プロファイルにおいて例示するように、膜の初期位置(破線)から膜厚が0.1(閾値0.1:水平の極細線)に達する位置までの距離 w と定義する。

溝深さをパラメータにして w を求めた結果を図7(a)に示す。縦軸は w を単位長さ $2R_g$ で割った値、

Fig. 6 Comparison between spreading profiles of lubricant inside grooves with different widths

横軸は時間に相当するMCステップ t であり、 $\square, \triangle, \circ$ 印は、それぞれ深さが $d=3, 5, 10$ の場合である。これより、表面流動距離 w は時間の平方根 $\sqrt{t}$ におおむね比例すること、また溝が深いほうが拡散が速いことがわかる。 w が $\sqrt{t}$ に比例する特性(拡散則)は、膜表面流動が拡散現象であることに対応している。そこで、表面流動速度を拡散係数 D_{app} として評価することにする。見かけ上の拡散係数 D_{app} は次式によって定義される。

$$D_{app} = w^2/t \quad \dots\dots\dots (8)$$

D_{app} を求めるために、図7(a)を w^2-t の関係に変換して図7(b)に示す。ここで、縦軸は $(w/(2R_g))^2 = D_{app} \times t$ である。原点を通過する拘束条件のもとに、プロット値を最小二乗法で直線近似して実線で示す。プロット値はおおむね直線に乗っており、拡散則が成立していることがわかる。直線の勾配が拡散係数を表しており、溝の深さ $d=3, 5, 10$ (比1:1.67:3.33)について比較すると、拡散係数比は1:1.28:1.68になる。

図8は、表面力が弱い場合 ($A/J=2.5$) について、図7と同様にして表面流動距離と拡散係数を求めたものである。この場合には、溝の深さ $d=3, 5, 10$ に対する拡散係数比は1:1.14:1.32となり、図7と比較すると、表面力が小さくなるにしたがって、溝深さに

(a) Spreading distance versus time

(b) Spreading distance squared versus time

Fig. 7 Effect of groove depth for $J/k_B T=2$ and $A/J=200$

よる差異が減少することがわかる。

4. 溝付表面上の表面流動測定

4.1 測定原理および測定装置の構成 シミュレーション結果と比較できるようなナノサイズの矩形溝をもつ表面を得ることはむづかしい。ここでは、市販のCDの記録面を利用することとした。未記録のCDの記録面は、円周方向に沿う数十nm深さの多数の矩形溝で構成されている。しかし、分子レベルに比べると溝が深いので、分子としては分子回転半径の大きい高分子が望ましい。そこで、磁気ディスク表面潤滑用のPFPE(FOMBLIN Z03:分子量4000 g/mol, 分子回転半径 $R_g \approx 1.4$ nm)を利用する。これを希釈してCD記録面に滴下し、液膜の広がりが可視化して、表面流動現象を測定する。反射光を利用する通常の光学顕微鏡では、溝の中に入り込んだ潤滑剤を観察することができないため、表面流動の観測には不適である。ここでは、CD表面の多数の溝によって生じる回折現象を利用することにした。CD表面においては回折現象が観測されるが、表面に液膜が広がって溝が埋められると、その領域では回折現象が消滅する。すなわち、CD表面における回折強度分布を測定すれば、回折強度の減少した領域として、表面流動を観測することができる。

(a) Spreading distance versus time

(b) Spreading distance squared versus time

Fig. 8 Effect of groove depth for $J/k_B T = 2$ and $A/J = 2.5$

測定装置の構成を図9に示す。ディスクの前面と背面からの光の干渉による画像ノイズを避けるために、インコヒーレント光源である蛍光灯を使用する。物体面(CD記録面)からの回折光は、顕微鏡によって約1.2倍に拡大された後に、観測面であるカラーCCDカメラ上に表面流動領域の像を形成する。CCDカメラ上の空間分解能は $8.9 \mu\text{m}/\text{pixel}$ に相当する。回折画像をコンピュータに取込み、画像処理により表面流動領域を同定する。

4.2 供試ディスク 完全な矩形溝を得るために、製造工程の途中で取出した未記録のCD-RW記録面(ポリカーボネート)を使用した。一つは、普通のCD-RW用であり、他は高密度CD-RW用である。これらを、それぞれディスクA、Bとよぶ。図10にそれぞれの溝の寸法形状を示す。AとBのおもな相違点は溝の深さ($B/A = 1.67$ 倍)とピッチ($B/A = 0.75$ 倍)である。また、ポリカーボネートの表面エネルギーを表1に示す。これは、観測対象である溝付面(表側)と、比較のために平滑面(裏側)について、接触角法により測定した結果である。平滑面の値は4箇所測定した平均値、溝付面の値は溝に平行な方向($//$)と直交する

Table 1 Surface energies of disk B

		Contact angle (Deg.)					Surface energy (N/m)
		1	2	3	4	Ave.	
Smooth surface		79.4	80.5	79.7	80.6	80.05	0.0250
Grooved surface	//	80.3	78.2	—	—	79.25	0.0256
	⊥	92.0	91.7	—	—	91.85	0.0170

Fig. 9 Experimental setup

(a) Disk A

(b) Disk B

Fig. 10 Configurations of experimental disks (unit: μm)

方向(⊥)の2箇所測定した平均値である。これより、溝付面の表面エネルギーをマクロ的に平滑面(表面エネルギー: 0.0250 N/m)と比較すると、平行方向には 0.0256 N/m となり、わずかに増大するが、直交方向には 0.0170 N/m となり、大幅に減少することがわかる。

4.3 測定手順 まず供試ディスクの溝付面に潤滑剤の希釈液(希釈度 $1.0 \text{ wt\%}$, 溶媒 HFE 7200)を極微量(液量 $0.1 \mu\text{l}$)滴下する。溶媒の蒸発性が高いため、表面には高分子の薄層が形成される。つぎに、試料をゴニオステージに設置して、回折光の消滅領域の像がはっきり観測されるようにゴニオステージの角度を調整する。最後に、時間経過ごとに表面流動領域の

像を撮影し、撮影画像について以下の画像処理を実施する。(1)カラー画像をグレースケール画像に変換する。(2)楕円状の液膜の長軸と短軸に沿う強度曲線を抽出する。(3)21ピクセル幅で移動平均処理を行い輝度曲線を平滑化する。

移動平均処理した後の強度曲線の例を図11に示す。観測領域が広い場合、背景が不均一となり、強度曲線が大きく傾斜する。そこで、図11中に示すように、谷部の強度値の平均値を規準にして、左側、右側とも強度値の最大値の80%の位置(図中の●印)を境界と定めた。また境界の長さを長軸方向と短軸方向について測定し、それぞれの初期値からの変化を表面流動距離 w とした。

4.4 測定結果 ディスク A, B の溝付面において、観測した表面流動領域の画像をそれぞれ図12, 13に示す。水平方向が溝に平行な方向、垂直方向が溝に直交する方向である。これらの図から、溝に平行な方向への表面流動が支配的であり、直交する方向にはほとんど広がらないことがわかる。また、24時間後の平行方向の表面流動領域は、ディスク B のほうが長く、溝が深いほうが表面流動が速いことがわかる。

参考のために、平滑面上における表面流動の様子を図14に示す。この場合には回折現象が観測されないため、薄膜によって生じる等厚白色干渉を利用して、

Fig. 11 Example of light intensity curve

Fig. 12 Lubricant spreading on grooved surface of disk A, (a) 5 min and (b) 24 h, after dripping

Fig. 13 Lubricant spreading on grooved surface of disk B, (a) 12 min and (b) 24.2 h, after dripping

Fig. 14 Lubricant spreading on smooth surface of disk B, (a) 4 min and (b) 24 h, after dripping

Fig. 15 Spreading distance versus time on grooved surface of disk B

Fig. 16 Lengths of axes versus time

色の変化を撮影した。印刷した写真では、微妙な色の変化が表現されないで、色の変化が観測された領域を破線で重ねて図 14 中に示す。溝付面の場合とは異なり、薄い表面流動前線が、等速度で同心円状に広がっていくことがわかる。

ディスク B の溝付面において実測した表面流動距離 w と経過時間 t の関係を一例として図 15 に示す。この図は対数スケールで表したものであり、この表示法によれば、表面流動現象が二つの領域に明瞭に分けられ、前期では表面流動は経過時間 t に比例し、後期では経過時間の平方根 $\sqrt{t}$ に比例することがわかる。この特性は従来の平滑なシリコン基板における PFPE (FOMBLIN Z 15) の表面流動の実験結果⁽¹⁰⁾に類似している。二つの領域の発生理由として、上層の分子が下層に移動する現象が時間に比例し、表面上の分子が水平方向に移動する現象が、時間の平方根に比例するためと説明されており⁽⁷⁾、図 15 の結果は、溝の中でも同様のメカニズムが発生していることを示唆している。

図 16 は、ディスク A, B の溝付面およびディスク B の平滑面について、液膜の寸法の時間変化を実測した結果である。ここで、▲, ●, ■印は液膜の長軸方向(溝に平行方向)の長さ ξ , △, ○, □印は液膜の短軸方向(溝に直交方向)の長さ η を示す。図 16 は、リニアスケールで表示されており、図 15 で示した前期の時間比例領域は、初期の短時間に限定されるため、識別できない。図 16 より、いずれのディスクにおいても、後期では、液膜はおおむね時間の平方根に比例することがわかる。溝が深いディスク B の直交方向(○印)の表面流動は極く微量であるが、拡大してみると、前期には若干拡がり、後期にはわずかに縮小する特異な現象を示している。

表面流動速度を拡散係数として求めるために、図 16

Fig. 17 Spreading distance squared versus time

を w^2-t の関係に変換して、図 17 に示す。ここで、実線は図 7(b), 8(b)と同じ方法で求めた回帰直線であり、この直線の勾配から拡散係数が求められる。まず溝がない場合とある場合の勾配を比較すると、溝により平行方向には拡散が加速され、一方直交方向には減速されることがわかる。次に溝の深さを比較すると、深くなるほど上記の溝の効果が増大することがわかる。平行方向について、直線の勾配を用いて、浅い場合(ディスク A)と深い場合(ディスク B)の拡散係数を求めると、それぞれ、 $2.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $6.1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ となり、その比は 1:2.1 である。なお、ディスク B の直交方向については、前述したように特異な現象が生じており、拡散係数は求められない。

ポリカーボネートと PFPE (FOMBLIN Z 03) の分子サイズや相互作用(表面力項: A , 分子間力項: J) は不明であるため、シミュレーション結果と実測結果から、拡散速度を直接比較するには無理があるが、相対的な拡散係数の大小関係としての比較を試みる。第 3 章で述べたように表面力が増加すると、溝深さの影響が増大して、深さによる差異が増大する傾向がある。しかし、この傾向は表面力項と分子間力項の比 (A/J) の増大とともに飽和するために、溝深さの影響を示した図 7 ($A/J=200$) における、深さが $d=3$ (ディスク A に相当) と $d=5$ (ディスク B に相当) の比 (1:1.28) は、おおむね最大の見積もりを与える。一方、実測したディスク A, B の拡散係数の比 (1:2.1) は、これより大きい。しかし、実験に用いたディスク A と B の溝の幅はほぼ同じであるので、B のほうが溝のピッチが小さい分、溝の密度が高い (1.33 倍) ために、その分だけ流量も増加することになる。この分を補正すれば、補正後の実験結果の比は (1:1.58) となり、シミュレーション結果 (1:1.28) とほぼ一致するようになる。相対的な比較ではあるが、簡単なモデルを用いて計算した結果が、実験結果とよく一致することは、Ising モデルが基本的なメカニズムをよく表していることを示唆している。

5. ま と め

ナノ分子膜を用いた潤滑に必要とされる分子膜の自己修復機能と自己保持機能を評価することを目的に、モンテカルロ (MC) 法によるシミュレーションと溝状テクスチャ付表面を用いた実験を行い、多数の微小な溝をもつ表面における分子膜の表面流動特性を明らかにした。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) 溝内では表面力が 3 方向から作用するとし

て、溝内部の分子に Ising モデルを適用して、モンテカルロ法による分子膜の表面流動現象を計算するアルゴリズムを示した。

(2) 溝内部では、表面力が増加したことで等価な条件となり、表面流動が加速され、特にエッジ部によって顕著となること、また平滑面と比較すると層状構造が現れにくくなることなどを明らかにした。さらに、表面流動領域の分子膜のプロフィルを比較し、表面流動のメカニズムを示した。

(3) 溝深さをパラメータにして、表面流動のプロフィルから拡散係数を求め、溝深さの効果を定量的に示した。

(4) 多数の円周方向の溝をもつ CD の記録面を用いて、溝が分子膜で充たされると CD 表面の光回折が消滅する現象を利用して、表面流動を計測する方法を考案した。またこの方法を用いて、2 種類の溝形状について表面流動を実測して、拡散速度に及ぼす溝深さの効果について、シミュレーションとほぼ一致する結果を得た。

本研究を進めるにあたり、貴重な参考資料を提供していただいたカーネギーメロン大学 Jhon 教授に感謝します。また、実験試料の提供をいただいた TDK 応

用製品研究所部長 佐藤勇武氏に謝意を表します。本研究は、一部を文部省の科学研究費(基盤研究 B No. 12450066)および情報ストレージ研究推進機構(SRC)の助成金を利用して実施された。

文 献

- (1) Yanagisawa, M., STLE SP-29, *Tribology & Mechanics of Magnetic Storage Systems*, VII (1990), 101-106.
- (2) Novotny, V. J. and Baldwinson, M. A., *J. Appl. Phys.*, **10-10** (1991), 5647-5652.
- (3) Ishii, M. and Kawakubo, Y., *IEEE Trans. Mag.*, **33-6** (1997), 4560-4565.
- (4) 谷弘詞・井上雅典・園田幸司, JAST トライボロジー会議予稿集, (1998-5), 352-354, 東京.
- (5) Tyndall, G. W., Karis, T. E. and Jhon, M. S., *Tribology Trans.*, **42-3** (1999), 463-470.
- (6) Heslot, F., Cazabat, A. M., Levinson, P. and Fraysse, N., *Phys. Rev. Lett.*, **65-5** (1990), 599-602.
- (7) Lukkarinen, A., Kaski, K. and Abraham, D. B., *Phys. Rev. E*, **51-3** (1995), 2199-2202.
- (8) Ma, X., Bauer, C. L., Jhon, M. S., Gui, J. and Marchon, B., *Phys. Rev. E*, **60-5** (1999), 5795-5801.
- (9) Israelachvili, J. N., *Intermolecular & Surface Forces*, (1991), 157-158, Academic Press.
- (10) O'Connor, T. M., Jhon, M. S., Bauer, C. L., Min, B. G., Yoon, D. Y. and Karis, T. E., *Tribol. Lett.*, **1** (1995), 219-223.