ファイバーウォブリング法によるナノ閉じ込めされた
分子潤滑膜の粘弾性特性の測定*伊藤 伸太郎^{*1}, 福澤 健二^{*2}
張 賀 東^{*2}, 三矢 保永^{*3}Measurement of Nanorheological Properties of Molecularly Thin
Confined Lubricant Film Using Fiber Wobbling MethodShintaro ITOH^{*4}, Kenji FUKUZAWA,
Hedong ZHANG and Yasunaga MITSUYA^{*4} Department of Electronic-Mechanical Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

An understanding of nanorheological properties of molecularly thin lubricant film is necessary to clarify the head-disk interface (HDI) of high-recording-density hard disk drives. The lubricant molecules are extremely confined to the head and disk surfaces, and the surfaces slide at a high sliding speed. The lower the flying height, the more the confinement affects the flying characteristics. However, few attempts have been made at clarifying the dynamic nanorheological properties of confined lubricant molecules. This is because the method for measuring the dynamic shear force has not been established. So, we have developed a new method of measuring dynamic shear force called "fiber wobbling method". This method enables us to measure the shear force with a detection limit of about 1 nN. The frequency of shear is able to set to several kHz. The gap is controlled with a resolution of 0.1 nm. Using this method we investigated the effect of confinement on the dynamic viscoelastic properties of perfluoropolyether lubricant film on a magnetic disk. The results show that both viscosity and elasticity of the lubricant film increase drastically when the gap is less than 13 nm.

Key Words: Tribology, Lubrication, Measurement, Head Disk Interface, Optical Fiber, Shear Force, Perfluoropolyether

1. まえがき

磁気ディスク装置の記録密度をさらに向上させるために、最近では磁気ヘッドと磁気ディスク間の浮上隙間を 10 nm 以下に狭小化することが要求されるようになっていく。磁気ディスクの表面には、ヘッドとの接触摺動に対する信頼性・耐久性を確保するため、厚さ 1nm~2nm の分子潤滑膜が塗布されている。浮上隙間の狭小化とともに、ヘッドとディスクの接触頻度が増大するため、接触摺動時における分子潤滑膜の粘弾性特性の解明が重要な課題となっている。ヘッドとディスクの相対運動に係わる摺動面、あるいは摺動面に発生するトライボロジー上の現象は、ヘッドディスクインタフェース (Head

disk Interface: HDI) とよばれている。HDI に特徴的な条件は、潤滑剤分子がその大きさと同等レベルの隙間に介在する状態において、摺動面が高速に相対運動する点である。ここでは、このように潤滑剤が分子サイズ程度の隙間に拘束されている状態をナノ閉じ込めとよぶ。低速の摺動においては、ナノ閉じ込めされた種々の高分子について、これまでに粘度の上昇や緩和時間の増加など、バルク状態とは異なる特異的な粘弾性特性を示すことが報告されている^{(1)~(4)}。これらの研究においては、摺動時の剪断力を測定するために、表面力測定装置 (SFA: Surface Force Apparatus) が用いられてきた。表面力測定装置では、円柱状表面に雲母板を固着した比較的大きなプローブが使用されていたため、摺動面を高速に相対運動させることが難しく、これまでの研究は低速域の摺動実験に限定されていた (準静的~約 10^2 Hz)⁽¹⁾⁽⁴⁾。

ヘッドとディスク間の摺動においても、潤滑剤はナノ閉じ込め状態となるため、分子潤滑膜はバルク状態と

* 原稿受付 2003 年 6 月 20 日。

^{*1} 学生員, 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。^{*3} 正員, フェロー, 名古屋大学大学院。

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

は異なる粘弾性特性を示す可能性がある。しかし、HDIのように高速の相対運動における粘弾性特性については、これまでに研究例がない。そこで本研究では、プローブとして先端が球状に形成された光ファイバーを用い、これを分子潤滑膜表面に接して高速で微小揺動（ウォブリング）させる新規な測定法を開発し、ナノ閉じ込めされた分子潤滑膜が高速に剪断された場合（数百 Hz～数 kHz）の粘弾性特性の測定を可能とした。この方法の特長は、膜厚さ（対象面とプローブの隙間）を精密に調整できること、力検出感度が高いこと、相対運動の周波数が高いことである。この方法を用いて、磁気ディスク上に塗布された Perfluoropolyether (PFPE) 系潤滑剤（分子量 3000 amu）の粘弾性特性について測定を行い、PFPE 系潤滑剤がナノ閉じ込めの効果により、およそ 13 nm 以下の隙間においてバルク状態とは異なった粘弾性特性を示すことを明らかにした。

2. ファイバーウォブリング法の原理

2・1 高感度剪断力測定の要求条件 本研究で提案する剪断力測定法の原理を図1に示す。平面に対して相対運動する揺動用プローブとして、先端を直径 200 μm の球状に形成した光ファイバーを使用する。プローブ先端の球と基板の間に試料となる潤滑剤を挟み込み、プローブを試料面に対して面内方向に相対運動させ、その時のプローブのたわみを測定することにより剪断力を検出する。以下では、この方法をファイバーウォブリング法とよぶ。このプローブの大きさは表面力測定装置のプローブに比べると一桁小さく、共振周波数を数 kHz と高くすることができるため、高速の相対運動下での測定に適している。さらにファイバーを試料面と垂直に配置することにより、垂直方向の剛性を高く、面内方向の剛性を低く設定できるため、プローブ先端と基板間の隙間を 0.1 nm の分解能で調整すること、また剪断力を高感度で測定することが可能となる。すなわち、ファイバーウォブリング法により、揺動面の高速な運動、二面間

の隙間の精密な調整、剪断力の高感度な測定を同時に実現できる可能性がある。この方法では、光ファイバープローブが小さいため、試料との接触面積も小さく、プローブに働く剪断力が小さくなる。そこで、まず光ファイバーのたわみを利用して力を検出する場合について、高い力検出感度を得るための要求条件を検討する。典型的な値としてファイバーのばね定数 $k = 10 \text{ N/m}$ を用いると、ファイバープローブにより剪断力 $F = 1 \text{ nN}$ の微小な力を検出するためには、プローブの変位 Δx を 0.1 nm の分解能で測定する必要がある。従来、微小な変位測定法として一般的に用いられてきた光でこ方式は、光の平面反射を利用するため、光ファイバープローブの変位測定に適用することは困難である。そこで、プローブ先端の球部分をマイクロ球レンズとして利用する新規な変位測定法を考案した。具体的には図2に示すように、プローブの振動面に対して垂直方向からレーザ光を入射し、先端球によって集光させ、二分割型光位置センサ（Position Sensitive Detector: PSD）上にスポットを形成する。先端球が移動すると、レーザスポットも移動するので、プローブのたわみは PSD 上のスポットの位置より検出することができる。プローブ先端が Δx 変位したときの PSD からの出力電流 Δi は、以下の式で与えられる⁹⁾。

$$\Delta i = \frac{4Nps}{0.61\pi\lambda} \cdot \Delta x \quad (1)$$

ここで、 N はレンズの開口数、 p はレーザの出力、 s は PSD の感度、 λ はレーザの波長である。ノイズとしてショットノイズ $i_n = \sqrt{2bpqs}$ (b : 帯域、 q : 電気素量) を考えると、SN 比 (SNR) は次式により与えられる。

$$\text{SNR} \equiv \frac{\Delta i}{i_n} = \frac{4N}{0.61\pi\lambda} \sqrt{\frac{ps}{2bq}} \cdot \Delta x \quad (2)$$

SNR = 1 となる Δx の値を $\Delta x_{\min}$ とすると、 $\Delta x_{\min}$ が理論的な検出限界を与える。例えば、代表的な値として $N = 0.1$, $p = 3.4 \times 10^{-3} \text{ W}$, $s = 0.65 \text{ A/W}$, $b = 10 \text{ kHz}$,

Fig. 1 Fiber wobbling shear force measurement

Fig. 2 Schematic of probe deflection measurement

$\lambda = 670 \text{ nm}$ を代入すると, $\Delta x_{\min} = 4 \text{ pm}$ となる。したがってばね定数が $k = 10 \text{ N/m}$ のとき, 剪断力の理論的な検出限界は 0.04 nN と見積もられる。このような測定系は実現可能であり, ファイバーウォブリング法によって, 分解能 0.1 nN 以下の高感度な剪断力測定の実現性があると判断される。

2・2 粘弾性特性の測定法 プローブの固定端を正弦波的に加振したときのプローブ先端球の振動を, プローブと試料が接触していない場合 (無撓動条件) と, 接触し振動している場合 (撓動条件) について比較すれば, 粘弾性特性は両者間の振幅比と位相差を用いて, 以下のように求めることができる。図 3 に示すように, 振幅を F_0 , 角周波数を ω とする加振力 $F_0 e^{i\omega t}$ が作用する運動

系の運動方程式は, プローブ先端の位置を x , 先端の球部分の質量を m , 減衰係数を c とすれば, 以下のように表される。

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + c \frac{dx}{dt} + kx = F_0 e^{i\omega t} \quad (3)$$

この方程式の強制振動解は, 次式で与えられる。

$$x = a \cos(\omega t - \delta) \quad (4)$$

ここで, a は振幅, δ は位相であり, それぞれ次式で表される。

$$a = \frac{F_0}{\left[(k - m\omega^2)^2 + \omega^2 c^2 \right]^{1/2}} \quad (5)$$

$$\delta = \tan^{-1} \left(\frac{\omega c}{k - m\omega^2} \right) \quad (6)$$

変位振幅 a と力振幅 F_0 の比を $\alpha = a/F_0$ とし, 式 (5), 式 (6) から減衰係数 c を求めると, 次式を得る。

$$c = \frac{\sin \delta}{\alpha \omega} \quad (7)$$

右辺の ω は既知であり, α , δ を測定すれば, この式より減衰係数 c を求めることができる。次に減衰係数 c を, 撓動面の幾何学的な形状に依存しない粘度 η に変換する方法を考える。減衰係数 c と粘度 η の関係は次式で

表される。

$$\eta = \frac{c}{\Omega} \quad (8)$$

ここで Ω は撓動面の幾何形状から決まる幾何パラメータである。物性値である粘度 η が求まれば, 任意の撓動面について, その面に固有の Ω と粘度 η の積より, 減衰係数 c を知ることができる。本実験系のように撓動面が球と平板により構成され, また直径 d の球が完全にニュートン流体中に浸っており, かつ隙間 h を介した平板に平行に運動する場合には, Ω は解析的に求められており, 次式で表される⁶⁾。

$$\Omega = 3\pi d \left[\frac{8}{15} \log \left(\frac{d}{h} \right) + \dots \right] \approx \frac{8}{5} \pi d \log \left(\frac{d}{h} \right) \quad (9)$$

ここで右辺の近似式は, $h \ll d$ の時に成立する。球がニュートン流体中に完全に浸っている場合には, 式 (7) ~ 式 (9) を用いれば, 減衰係数 c を粘度 η に変換することができる。しかし, これらの関係式を本実験系に適用する場合には, 二つの問題がある。一つは先端球が液体中に完全に浸っていない点, 他は隙間 h がナノメートルのオーダーにまで小さくなると, そこに閉じ込められた流体には非ニュートン流体的挙動が現れる点である。第一の問題については, 減衰作用は先端球と試料面との極めて近傍において発生する成分が支配的であるので, 近似的に式 (9) が成立するとみなして解析する。第二の問題については, 非ニュートン流体としての効果は, ニュートン流体としての計算値からの差として現れることになる。そこで, 式 (8) をそのまま適用して得られる値を, 見かけの粘度 η_{eff} と定義して, ニュートン流体としての粘度 η と比較することにする。すなわち, 見かけの粘度は非ニュートン流体の粘度をニュートン流体の式を用いて計算した値であり,

$$\eta_{\text{eff}} = \frac{c}{\Omega} \quad (10)$$

と定義される。流体が弾性と粘性を合わせもつような場合には, 見かけの粘度 η_{eff} は次式のように複素数で表される。

$$\eta_{\text{eff}} = \eta' - i\eta'' \quad (11)$$

ここで, η' は粘性成分, η'' は弾性成分である。式 (10), (11) を用いると, 式 (3), (4) から次式を得る。

$$\eta' = \frac{\sin \delta}{\alpha \omega \Omega} \quad (12)$$

$$\eta'' = \frac{\cos \delta - \alpha (k - m\omega^2)}{\alpha \omega \Omega} \quad (13)$$

以上の関係式に基づけば, 実験的に試料の粘弾性特性を知るための手順は以下になる。まず無撓動条件

Fig. 3 Mechanical model for fiber wobbling shear force measurement

におけるプローブの振幅 a_0 と、加振信号に対するプローブの位相 δ_0 を測定する。このときには無撓動であるため減衰はない($c=0$)として、式(5)に a_0 を代入して F_0 を求める。次に撓動条件におけるプローブの振幅 a_1 と位相 δ_1 を測定する。これより位相差 $\delta=\delta_0-\delta_1$ 、振幅比 $\alpha=a_1/F_0$ を算出し、式(12)、式(13)に代入して η' 、 η'' を求める。

3. 測定装置の構成と性能評価

3.1 測定装置の構成と測定手順 試作した実験装置の構成を図4に示す。プローブ駆動用ピエゾアクチュエータ (Piezo X) により、プローブを試料面に対して面内方向に相対運動させる。またステージ駆動用ピエゾアクチュエータ (Piezo Z) によってプローブ先端球と基板表面との隙間を、0.1 nm の分解能で調整する。PSD からの出力信号は、信号処理回路において電流-電圧変換したあとに、Piezo X の加振信号を参照信号とするロックインアンプを用いて検出する。試料を撓動する前に、光ファイバープローブを規定の周波数と規定の振幅で加振し、その時の先端球の振幅 a_0 と Piezo X の加振信号に対する位相 δ_0 を測定する。次にプローブ先端球と基板表面との間に潤滑剤を注入する。無撓動時と同じ条件でプローブを加振しながら、Piezo Z を用いて試料を垂直方向に送ることにより、プローブ先端球と基板表面の隙間 h を徐々に小さくしていき、そのときの先端球の振幅 a_1 と位相 δ_1 を測定する。

3.2 光ファイバープローブの特性 実験に使用した光ファイバープローブの写真を図5に示す。光ファイバーの材質は石英ガラスで、密度は $\rho=2210 \text{ kg/m}^3$ である。実測したファイバーの長さは $l=3.12 \text{ mm}$ 、ファイバーの直径は $d_p=0.114 \text{ mm}$ 、ファイバー先端の球の直径は $d=0.204 \text{ mm}$ 、先端球を含むファイバーの一次の共振周波数は $f=4355 \text{ Hz}$ であった。以上の実測値に基づいて、付録式(A2)のファイバーの横振動に関する特性方程

Fig. 5 Optical fiber probe used for experiment

Fig. 6 Surface topography of experimental glass ball mounted on fiber end

式の解 ζ を数値計算によって求めると、一次の共振点の根として $\zeta=1.68$ を得る。また付録式(A4)よりファイバーのばね定数として $k=20.0 \text{ N/m}$ を得る。

先端球は溶融法で形成されたものであり、研磨仕上げされた通常の光学素子 (精度 $\lambda/20$) の表面よりも平滑性が高い。原子間力顕微鏡を用いて測定した先端球の断面トポグラフィの例を図6に示す。走査範囲 $1 \mu\text{m}$ として、表面粗さは $R_a=0.20 \text{ nm}$ 、 $R_{ms}=0.25 \text{ nm}$ 、 $R_{max}=1.3 \text{ nm}$ であり、極めて高い面精度であることが分かる。

3.3 剪断力の検出限界 光ファイバープローブを基板表面から離れた状態において、Piezo X により振幅約 7 nm 、周波数 400 Hz で加振したときの PSD 出力信号波形を図7に示す。ロックインアンプを用いて帯域 1 Hz で測定した SN 比は 280 であった。この値を用い、かつノイズレベルが信号レベルにほぼ一定であるとすると、SN 比が 1 の条件として与えられるたわみ測定の検出限界 $\Delta x_{\min}$ は、約 25 pm と見積もられる。この実験的な検出限界が、上述の2・1項で述べた理論的検出限

Fig. 4 Schematic of experimental apparatus

Fig. 7 PSD signal at probe amplitude of 7 nm

界よりも一桁大きいのは、光学系が最適化されていないこと、理論計算では回路ノイズを考慮していないことなどが原因と思われる。したがって光学系を最適化し、ノイズを抑制することができれば、さらに感度を向上する余地はあると考えられる。たわみ測定の検出限界から、プローブのばね定数が 20 N/m のときの剪断力測定之力検出限界を計算すると 0.5 nN となり、1 nN オーダの高感度な剪断力測定が可能であることがわかる。

4. PFPE 系分子潤滑膜の粘弾性特性の測定

4・1 供試ディスクと供試潤滑剤 基板としては DLC 保護膜（スパッタ法で作成した窒素添加のアモルファスカーボン、厚さ：6 nm）付の 2.5 インチ磁気ディスクを使用し、潤滑剤としては PFPE 系潤滑剤 Fomblin Z-DOL4000（Solvay Solexis 社、分子量 3000 amu）を用いた。原子間力顕微鏡を用いて測定した磁気ディスクの表面トポグラフィを図 8 に示す。表面粗さは $R_a = 0.72$ nm, $R_{rms} = 0.90$ nm, $R_{max} = 4.9$ nm であり、面精度は先端球よりやや低い。

潤滑剤として用いた Z-DOL4000 は、直鎖状の高分子であり、その両端に極性基をもっているため、これがプローブ先端表面や磁気ディスク表面と、化学的に結合（水素結合など）して、表面上に潤滑剤分子の固定層を形成する。この層の厚さは、基板上に成膜した分子潤滑膜の表面流動特性を測定することにより、実験的に求めることができる。Ma らは、分子量が約 2000 amu から約 6000 amu の範囲で異なる四種類の Z-DOL について表面流動の測定を行い、固定層の厚さは分子量の 0.6 乗に比例して増加することを見出している⁹⁾。この結果を用いると、Z-DOL4000 の固定層の厚さはおよそ 2.7 nm と見積もることができる。

4・2 実効隙間の定義と接触開始点の同定法 プローブ先端球と磁気ディスクの表面は、ともに超高精度に仕上げられているが、ナノメートルレベルからみれば、図 6, 8 に示したように粗さが存在する。ナノメートルの隙間を議論する場合には、固体接触が生じている場合に

Fig. 8 Surface topography of experimental magnetic disk

も、粗さに相当する隙間が存在するため、隙間がゼロとなる原点や隙間の絶対値を単純に決めることはできない。また、接触が滑動している場合にも、粗さの内部に存在する潤滑剤が剪断を受けるために、動力学的な実効隙間が存在することになる。ここでは、実効隙間として、微小隙間を介した剪断流れにおいて、通常使用されている平均隙間（粗さの中心線間距離） $\bar{h}$ を使用することとする。相対する二面に粗さ R_{brms} , R_{drms} が存在する場合には、等価的な平均粗さ（2乗平均粗さ） $\bar{R}_{rms}$ は次式で表される。

$$\bar{R}_{rms} = \sqrt{R_{brms}^2 + R_{drms}^2} \quad (14)$$

これを、先端球の表面粗さ $R_{brms} = 0.25$ nm、ディスクの表面粗さ $R_{drms} = 0.90$ nm に適用すると、 $\bar{R}_{rms} = 0.93$ nm を得る。

接触開始点は、滑動実験によって検出することになるが、粗さの中心間距離を直接検出することはできない。このために、接触開始点から粗さの中心線までの距離を換算する必要がある。一般に粗さの突起分布がガウス分布の場合には、確率的な接触開始点は平均隙間が $3\bar{R}_{rms}$ のときとされている⁹⁾。後述するように、先端球および磁気ディスク表面の突起分布はガウス分布に近い。ため、ここでも接触開始点における隙間として $3\bar{R}_{rms} = 2.8$ nm を用いることとする。先端球とディスク間の相対的な距離は、Piezo Z の送り量として与えられるので、接触開始点が同定されれば、先端球とディスク間の絶対的な隙間（実効隙間）を決定することができる。接触開始点を検出するためには、潤滑剤がない場合のほうが、検出感度を高くすることができる。そこで、まず隙間に潤滑剤を注入しない場合について、隙間を変えて滑動したときの先端球の振幅変化と位相遅れを測定し、つぎに同一の実験系において、隙間に潤滑剤を注入して、同じ測定を行った。

隙間に潤滑剤がない場合について、プローブの加振周波数 850 Hz、無滑動時の振幅約 65 nm の条件における測定結果を図 9 に示す。●印は振幅、△印は位相差である。ここで、下横軸の原点（接触開始点）は実験中には未知であり、Piezo Z の送り量としての相対変位のみが既知である。接触開始点は振幅の変化から同定することになるが、図 9 の A 点近傍に示すように、隙間分解能を向上する（Piezo Z の送りを小さくすると、振幅変化が小さくなる（感度が低下する）ために、振幅の折れ点が無意味とはなくなる。感度を向上するために、接触領域の振幅をその変化率として表すことにする。振幅の変化率は、対象とする点とその前後 2 点を含めた合計 5 点の測定値を最小二乗法により直線近似したときの傾き

から求めた。結果を図 10 に×印で示す。なお、図中の●印については後述する。図 9 と比較して、振幅の変化率が急増し始める点が、より明瞭に識別できることがわかる。ここでは、この点 A を接触開始点と定義して、ここに原点を定めた。図 9, 10 の下横軸の座標はこのようにして定めた結果である。

図 10 において、接触開始以降にも振幅の変化率は増大し、最大値をとった後に減少し、先端球の動きが静止した点でゼロになる。変化率カーブがおおむねガウス分布状であることは、隙間の減少に伴う接触点の数の増加がガウス分布状になるという接触現象の基本的な特性とよく対応していることを示している。図 9, 10 の下横軸の隙間を、面粗さをガウス分布と仮定したときの実効的な隙間に換算して、上横軸に併記した。実効隙間は下横軸に $3\bar{R}_{rms}=2.8\text{ nm}$ を加算したことになる。

図 9 において、固体接触開始後から振幅は単調に減少するが、位相遅れは、接触開始以降の初期の間は、ほぼ一定値を維持していることがわかる。これは、接触初期においては、表面の突起同士が間欠的に接触する状態であり、位相に影響する減衰効果が小さいことを示している。先端球の動きが静止すると、振幅および位相遅れはともにほぼ一定となる。このときには、相対滑り運動は消滅しているが、先端球の接触部が接触点を節として揺動しており、振動モードの境界条件が、自由端から自由支持端へ移行したことを示している。

4・3 粘弾性特性の測定結果 潤滑剤を注入した場合について、潤滑剤がない場合と同じ条件で、先端球の応答振動の振幅 a_1 と、位相遅れ $\delta = \delta_0 - \delta_1$ を測定した結果を図 11 に示す。●印は振幅、△印は位相差である。この図においても、横軸の原点は測定中には未知であり、図 9 と同様に振幅の変化から原点を同定することが必要になる。しかし、図中の振幅のカーブからわかるように、接触開始点近傍の変化が、図 9 に比較して一層緩やかになり、このカーブから、接触開始点を同定することは一層困難になる。そこで、振幅の変化率を算出して、潤滑剤がない場合と比較することにした。比較結果を図 10 に重ねて●印で示す。この図から、潤滑剤がある場合とない場合とで振幅の変化率の形は、ともにガウス分布状であり、両者を精度よく重ね合わせることがわかる。これは、隙間を小さくしていくと、接触が開始した以降は、固体相互の直接接触による摩擦力が支配的になることを示している。この点を考慮すれば、潤滑剤がある場合とない場合とでは実験系は同じであるので、両者の間で接触開始点は、ほぼ同じと考えて差し支えないことになる。そこで、潤滑剤を注入しない

Fig. 9 Probe amplitude change and phase shift measured with no lubrication

Fig. 10 Inclination of probe amplitude change

Fig. 11 Probe amplitude change and phase shift measured with lubrication

場合の接触点 A に対応する点 B を、潤滑剤を注入した場合の接触開始点とすることにした。なお、詳細にみると点 B においても、振幅変化率の上昇が始まっており、上記の考察と対応していることがわかる。図 11 の下横軸は、このようにして原点を定めた結果であり、また図 9 と同様に実効隙間を上横軸に併記した。

図 11 から、実効隙間（平均隙間）がおおよそ 13 nm 以下になると振幅は徐々に小さくなり、13 nm 以上の領域における摺動とは違った特性が現れることが分かる。位相遅れについても、実効隙間が 13 nm 以下から増大が始まり、接触開始近傍では、急増することがわかる。これは後述するように粘性成分、弾性成分の増大を表している。さらに固体接触の影響が支配的になると減少し始め、一定値に漸近する。これは、潤滑剤がない場合と同様に、自由支持端の振動モードへ移行した結果と思われる。

4・4 ナノ閉じ込め効果に関する考察 ナノ閉じ込めの影響を評価するために、固体接触が始まる前 ($\bar{h} > 2.8$ nm) の領域における振幅と位相差の測定結果を式(12)、(13)に代入して、粘性成分 η' 、弾性成分 η'' を算出した。結果を図 12 に示す。図 12 において、平均隙間が約 13 nm 以上では、粘性成分 η' はほぼ一定であり、弾性成分 η'' はその値が測定できないほど小さいことが分かる。また平均隙間が 13 nm 以下になると、粘性成分 η' が急激に増加するとともに、弾性成分 η'' についても、その大きさは η' と比べ桁小さいものの、隙間の減少とともに急激に増加することがわかる。すなわち平均隙間が 13 nm 以上では、潤滑剤はシレクを示すが、13 nm 以下になると、ナノ閉じ込めされることにより、粘性と弾性がともに急激に上昇する。この効果により、ナノ閉じ込め状態における摺動 (0 nm $< \bar{h} \leq 13$ nm) では、バルク状態における摺動に比べ摩擦力が増大することになる。

ナノ閉じ込めによる粘性と弾性の増加の原因は、ともにプローブ先端と磁気ディスク表面に形成された潤滑剤分子の固定層間の相互作用であると考えられる。実験において粘性と弾性の急激な増加が始まったのは平均隙間が 13 nm 付近であり、4・1 節で述べたように、プローブ先端の固定層と磁気ディスク上の固定層の厚さがそれぞれ 2.7 nm 程度であるとする、その和より大きな値となっている。これはナノ閉じ込めの効果が、分子サイズの数倍の厚さから顕在化することを示唆している。13 nm 以上の隙間領域における粘度については、図 12 に示した実験結果は、約 0.045 Pa・s 付近で一定値を示している。一方、潤滑剤製造業者 (Solvay Solexis 社) の公開資料によれば、Z-DOL4000 の粘度は 0.182 Pa・s であり、これと比べると本実験結果の値は、およそ四分の一

Fig. 12 Effect of probe sample gap $\bar{h}$ on η' and η''

倍小さな値となっている。表面力測定装置を用いた実験においても、サブマイクロメートルの隙間における粘度は、マクロな系で測定した粘度に比べ二分の一程度低くなる現象が報告されている⁽¹⁾。粘度は一般には一方向の連続的な剪断によって測定される。それと比較して、本方法のように数十 nm 程度の微小振幅の剪断においては、分子の変形による応力緩和の影響が顕在化して剪断抵抗が小さくなることが予想されるが、今後検討を要する課題である。

5. まとめ

ナノメートルオーダーの狭い隙間を介して相対運動する摺動面に、高分子潤滑剤が存在する場合の潤滑剤の粘弾性特性を測定する方法として、先端が球状に形成された光ファイバーを摺動用プローブとして用い、プローブと平面間に潤滑剤を介在させるとともに、先端部に照射したレーザを光位置センサ上に集光し、ファイバーを加振したときのプローブの変位を超高精度に検出して、摺動面に作用する剪断力を測定する新しい方法（ファイバーウォブリング法）を開発した。この方法により、サブナノメートルの変位の分解能、ナニュートンの剪断力の分解能を実現できることを確認した。また、本方法を適用して磁気ディスク用の PFPE 潤滑剤について、ナノ閉じ込め状態における粘弾性特性を測定して、13 nm 以下の隙間において粘性・弾性が急増する現象を確認した。

得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 摺動用プローブとして直径 200 μm のガラス球を先端部にもつ直径 110 μm 、長さ 3 mm の光ファイバーを、ピエゾアクチュエータで加振するとともに、ガラス球と平面の隙間をナノメートルの精度で設定し、こ

の隙間に潤滑剤を注入したときのガラス球の変位を検出することにより、剪断力を測定する方法を開発した。

(2) ファイバーの先端球にレーザを照射し、先端球をマイクロレンズとして利用してレーザ光を光位置センサ上に集光し、光位置センサの出力をトラッキング増幅する方法により、変位分解能 0.1 nm の精度をもつ、超高精度のファイバー変位測定法を実現した。

(3) 本方法の特長は、ファイバーを剛性の高い軸方向に設定調整することにより、潤滑膜の厚さを 0.1 nm の分解能で調整できる点、プローブを剛性の低い横方向に加振させることにより、剪断力を 1 nN の高感度で検出できる点、および小型軽量の摺動プローブ構成により、数 kHz までの高速加振ができる点である。

(4) 本方法を用いて、分子量 3000 の PFPE 系潤滑剤を、0~60 nm の隙間領域において、振幅 65 nm、周波数 850 Hz で摺動したときの粘弾性特性を測定し、13 nm 以下の隙間において、粘性と弾性がともに急増し、ナノ閉じこめの効果が現れることを明らかにした。

(5) 本方法を用いて測定した 13 nm 以上の隙間領域における粘度は、従来法で測定された値に比較すると、およそ四分の一程度小さいことを確認した。この原因としては、数十 nm 程度の微小振幅の剪断においては、分子の変形の影響が顕在化して剪断抵抗が小さくなることが考えられる。

付録 光ファイバープローブの機械特性

ここでは、光ファイバープローブの共振周波数とばね定数を求める方法を示す。ファイバーは全長に比べて球の直径が十分に小さいので、固定端から先端球の中心までを断面直径が一定の円柱とし、先端部を球に相当する集中質量 m をもつ分布質量の梁の振動モデルを用いる。光ファイバーの先端球の中心までの長さを l 、円柱部分の断面直径を d_p とする。このプローブを片端固定の梁と考え、ガラスのヤング率を E 、断面二次モーメントを I とすれば、ばね定数 k は

$$k = \frac{3EI}{l^3} \quad (\text{A1})$$

となる。密度を ρ とする一様な分布質量をもつ梁の横振動における運動方程式を、境界条件、

$$x(0, t) = 0, \frac{\partial x(0, t)}{\partial z} = 0, \frac{\partial^2 x(l, t)}{\partial z^2} = 0, \frac{\partial^3 x(l, t)}{\partial z^3} = \frac{m}{EI} \cdot \frac{\partial^2 x(l, t)}{\partial t^2},$$

を用いて解くと、次の特性方程式を得る。

$$\gamma \zeta = \frac{1 + \cos \zeta \cdot \cosh \zeta}{\sin \zeta \cdot \cosh \zeta - \cos \zeta \cdot \sinh \zeta} \quad (\text{A2})$$

ここで γ は球部分の質量と円柱部分の質量比 ($\gamma = 4m/\pi \rho l d_p^2$) を表す。特性方程式(A2)は非線形であるため、数値計算によりその解 ζ を求めることが必要である。 ζ が決まれば、共振周波数 f は次式で与えられる。

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{4EI}{\pi \rho d_p^2}} \cdot \frac{\zeta^2}{l^2} \quad (\text{A3})$$

ファイバーのばね定数を実験的に求めるために、式(A1)、式(A3)からガラスのヤング率 E を消去すると、

$$k = \frac{3\pi^3 \rho l d_p^2 f^2}{\zeta^4} \quad (\text{A4})$$

となる。この式(A4)を用いれば、プローブの共振周波数 f からばね定数 k を求めることができる。

謝辞

本研究の一部は、文部省産学官イノベーション創出事業補助金(13104)、文部省科学研究費補助金(13450065)、メカトロニクス技術高度化財団、財団法人三豊科学技術振興協会、情報ストレージ研究推進機構の助成を得て行われた。

文献

- (1) Luengo, G., Schmitt, F. J., Hill, R. and Israelachvili, J., Thin Film Rheology and Tribology of Confined Polymer Melts: Contrasts with Bulk Properties, *Macromolecules*, 30 (1997), 2482-2494.
- (2) Granick, S., Motions and Relaxations of Confined Liquids, *SCIENCE*, 253 (1991), 1374-1379.
- (3) Dushkin, C. D. and Kurihara, K., Nanotribology of thin liquid-crystal films studied by the shear force resonance method, *Colloids and Surfaces A*, 129-130 (1997), 131-139.
- (4) Ruths, M., and Granick, S., Tribology of Confined Fomblin-Z Perfluoropolyalkyl Ethers: Role of Chain-End Chemical Functionality, *Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999), 8711-8721.
- (5) Yariv, A. 光エレクトロニクスの基礎, (1988), 398-399, 丸善.
- (6) Goldman, A. J., Cox, R. G., and Brenner, H., Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - I Motion through a quiescent fluid, *Chemical Engineering Science*, 22 (1967), 637-651.
- (7) Ma, X., *Spreading of Perfluoropolyalkylether Films on Amorphous Carbon Surfaces*, (1998), Ph. D. Thesis, Carnegie Mellon University
- (8) Czichos, H., *Tribology*, (1978), 168, Elsevier.