ナノ閉じ込めされた液体潤滑剤の粘弾性特性の周波数依存性*

伊藤 伸太郎^{*1}, 福澤 健二^{*1, *2}
浜本 祐也^{*3}, 張 賀 東^{*4}Frequency Dependence of Viscoelasticity of Liquid Lubricant
Confined in Nanometer-Scale GapsShintaro ITOH^{*5}, Kenji FUKUZAWA,
Yuya HAMAMOTO and Hedong ZHANG^{*5} Department of Micro-Nano Systems Engineering, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8603 Japan

When a liquid is confined in nanometer-scale gaps, it exhibits characteristic viscoelastic properties that are different from those properties measured in a bulk state. In hard disk drives, a liquid lubricant film whose thickness is around 1-2 nm is used to lubricate the interface between the magnetic head and the magnetic disk surface. When the magnetic head touches the disk surface, the lubricant film is confined in the nanometer-scale gaps and sheared. In order to attain the proper lubrication, it is essential to investigate the dynamic viscoelasticity of the confined liquid lubricant under shearing motion. In this study, we focused on one of the typical phenomenon of the confined liquid which is referred to as the shear thinning. The shear thinning is the property whereby the viscosity of the liquid decreases when the shear rate or shear frequency increases. This can be observed in many lubricants in a bulk state. The characteristic behavior of the confined lubricant is that the shear thinning can be observed at much lower shear rates or shear frequencies compared to the shear thinning occurs in a bulk state. The mechanism of the shear thinning in the confined state must be different from that of the bulk state. In order to clarify the shear thinning mechanism of the confined lubricant, we measured the gap dependence of the viscoelasticity at different shear frequencies in a range of 100 Hz to 2 kHz. The experimental results showed that the shear thinning behavior suddenly appeared at gap width of approximately 15 nm or less. Further, the shear thinning synchronized with the enhancement of the elasticity which means the solidification of the liquid lubricant.

Key Words: Nano-Tribology, Nano-Rheology, Viscoelasticity, Shear Thinning, Confined Lubricant

1. 緒論

磁気ディスク装置の記録密度の増大には、磁気ビットの微小化とそれに対応した磁気ヘッドと磁気ディスク間の隙間の狭小化が必須であり、次世代の磁気ディスク装置では隙間 3 nm の実現が必要とされている。そのような状況においては、磁気ヘッドは磁気ディスクと間欠的もしくは連続的に接触摺動しながら情報の記録・再生を行わなければならない。磁気ディスク上には厚さ 1-2 nm の液体潤滑膜が塗布されている。接触

摺動する磁気ヘッドと磁気ディスク間の安定的な相対運動を実現するためには、液体潤滑膜の摺動時における粘弾性特性の解明が重要な課題となっている。磁気ヘッドによる液体潤滑膜の摺動において特徴的な条件は、潤滑剤分子がその大きさと同程度のナノメートルオーダーの微小隙間に閉じこめられた状態においてせん断される点である。ここでは、このように潤滑剤が分子サイズの微小隙間に拘束されている状態をナノ閉じこめ状態とよぶ。Israelachvili や Granick らは表面力測定装置(SFA: Surface force apparatus)を用いた摺動実験により、ナノ閉じこめ状態における液体高分子が、粘性の増大や shear thinning 挙動の顕在化など、バルク状態とは異なる特有の粘弾性特性を示すと報告している⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。ただし SFA を用いた摺動実験においては、摺動の繰り返し周波数が準静的～約 100 Hz の低周波数領域に制限されることや、液体を挟み込む固体表面には原子レベルで平滑な雲母基板の使用が必要であること

* 原稿受付 2007 年 8 月 21 日。

^{*1} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科(☎ 464-8603 名古屋千種区不老町)。^{*2} 正員, (独)科学技術振興機構さきがけ(☎ 332-0012 川口市本町 4-1-8)。^{*3} 学生員, 名古屋大学大学院情報科学研究科。^{*4} 正員, 名古屋大学大学院情報科学研究科。

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

など、ある特定の条件下での粘弾性特性の測定となる。ナノ閉じ込めされた液体の粘弾性特性について、高周波数領域での特性を解明し、さらに磁気ディスク基板のように一般的な工業表面での挙動を解明するために、著者らはこれまでの研究において、先端を球形状に加工した光ファイバーを摺動子として利用する新規なせん断力測定法を考案・開発した⁽⁵⁾。本測定法をファイバーウォブリング法(FWM: Fiber wobbling method)とよぶ。FWM では数 Hz~数 kHz までの動的粘弾性特性が測定可能であり、摺動する固体基板の性状に特定の制限はない。また、せん断力の検出限界は 1 nN 以下を達成している。さらに、摺動子と固体基板間の隙間を、数 μm から数 nm の範囲において任意に設定することが可能であり、隙間の送り精度は 0.1 nm オーダの高精度を実現している。

本研究では、ナノ閉じ込め状態の液体高分子に特徴的な力学特性の一つである *shear thinning* に着目する。*shear thinning* とは、せん断速度もしくはせん断の繰り返し周波数の増加に伴い粘度が低下する現象であり、バルク状態においても潤滑剤の種類によっては、高せん断速度もしくは高周波数領域において観測される場合がある。ナノ閉じ込め状態において特徴的であるのは、バルク状態では *shear thinning* が起こらない条件、すなわち潤滑剤の種類や、せん断速度もしくはせん断周波数においても、*shear thinning* が観測されることであり、バルク状態とはそのメカニズムが異なると考えられる。そこで本研究では、ナノ閉じ込め状態にある潤滑剤の *shear thinning* 現象のメカニズム解明を目的とし、著者らが開発した FWM を用いて、100 Hz から 2 kHz の異なる繰り返し周波数において、粘弾性特性の隙間依存性を測定し、隙間の狭小化が粘弾性特性の周波数依存性に与える影響の解明を試みた。潤滑剤には磁気ディスク装置に用いられるフッ素系潤滑剤(Zdol)を使用し、固体基板には DLC 保護膜付きの磁気ディスク基板を用いた。

2. ファイバーウォブリング法による動的粘弾性測定

2・1 ファイバーウォブリング法の原理 著者らが開発したファイバーウォブリング法(FWM: Fiber wobbling method)は、摺動隙間を 0.1 nm オーダの分解能で制御し、摺動に際してはたらくせん断力を 0.1 nN オーダの感度で測定することが可能である。また、摺動の繰り返し周波数を数 Hz~数 kHz の広帯域において任意に設定することが可能である。本測定法の概略を図 1 に示す。本測定法は摺動子として先端を球形状

Fig. 1 Schematic diagram of fiber wobbling method.

に加工した光ファイバープローブを用いることを特徴とする。基板に対して垂直に配置した光ファイバープローブをピエゾアクチュエータにより駆動して、その先端の球(先端球)により基板上に塗布された液体試料を摺動する。液体試料は基板表面と先端球表面の隙間に閉じこめられた状態でせん断される。先端球にはたらくせん断力、すなわち隙間に挟まれた液体の流動・変形に必要な力は、プローブのたわみを検出することにより測定する。基板に対して垂直に配置された光ファイバープローブはせん断方向には柔軟であるが、隙間方向には剛性が高い。これは高感度なせん断力検出と精密な隙間制御の両立が可能であることを意味し、隙間送りにフィードバック駆動のピエゾアクチュエータを用いることにより、0.1 nm オーダの隙間制御が可能としている。高感度なせん断力測定を実現するには、プローブのたわみを高感度に検出することが必須であり、著者らはファイバーの円筒部分をマイクロ円筒レンズとして用いる独自の変位測定法を開発した⁽⁶⁾⁽⁷⁾。これは、ファイバーを円筒レンズとして使用し、レーザービームを集光して光位置センサ(PSD: Position sensitive detector)上にレーザースポットを形成する。ファイバーのたわみは、PSD 上のレーザースポットの位置を検出することにより測定可能となる。この測定法により、10 μm オーダのたわみ測定を実現した。これは、力感度に換算すると 1 nN 以下に相当する。光ファイバープローブの円筒部分の直径は約 100 μm 、先端球の直径は約 200 μm 、長さは 2-3 mm である。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桁〜二桁小さく、共振周波数が数 kHz 以上となるため、摺動実験における繰り返し周波数を数 kHz の高周波数まで設定することができる。

2・2 動的粘弾性特性の測定法 ファイバーウォブリング法を用いて動的粘弾性特性を測定するには、

光ファイバプローブの固定端を正弦的に加振し、先端球が試料を接触摺動している場合と、接触していない場合について、それぞれプローブの先端の振動振幅および位相を測定する。両者間の振幅比 κ と位相遅れ δ を用いて、次に示す式(1)および式(2)により動的粘性係数 η' と動的弾性係数 η'' を算出する。式(1)、式(2)の導出については参考文献(5)の第2章を参照されたい。

$$\eta' = \frac{(k - m\omega^2) \sin \delta}{\kappa \omega \Omega} \quad (1)$$

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

ここで、 ω 、 k 、 m および Ω はそれぞれ、加振周波数、プローブのばね定数、先端球の質量および摺動面の形状から決まる幾何パラメータである。本実験系のように、隙間 h を介して直径 d の球と平板が平行に相対運動する場合には、 Ω は解析的に求められており、次式で表される⁽⁸⁾。

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

ここで右辺の近似式は、 $h \ll d$ の時に成立する。

先端球と基板との相対的な距離は、隙間送りに使用するピエゾアクチュエータの送り量から知ることができるが、隙間 h は摺動実験において直接測定することはできない。そのため、先端球と固体基板との固体接触の開始点を同定し、その点を基準とすることにより、ピエゾアクチュエータの送り量から、先端球と基板との絶対的な隙間を同定する。固体接触の開始点はプローブの振動振幅の変化率を算出し、固体接触による急激な振幅の減少を検出することにより同定することが可能である⁽⁵⁾。ただし、第3・1節ならびに第3・2節に述べるように、プローブの先端球と固体基板として用いる磁気ディスクの表面は、分子レベルで平滑に仕上げられているものの、ナノメートルオーダの精度で隙間 h を決めるにはそれらの表面粗さを考慮する必要がある。すなわち、表面粗さが存在するために、先端球と磁気ディスクの間で固体接触が生じている場合においても、粗さに相当する隙間が存在し、隙間がゼロとなる点や隙間の絶対値を単純に決めることができない。

い。ここでは、隙間 h として、微小隙間におけるせん断流れにおいて通常使用されている表面粗さの中心線間の距離、すなわち平均隙間 h_{ave} を用いることとする。

一般に粗さの突起分布がガウス分布に従う場合、かつ見かけの接触域の代表的な長さが、粗さの代表的な波長と比較して十分大きい場合には、固体接触は確率的に平均隙間が $3R_{rms}$ のときに発生する⁽⁹⁾。ここで、 R_{rms} は先端球と基板の複合表面粗さを意味し、次式により定義される。

$$R_{rms} = \sqrt{R_{brms}^2 + R_{drms}^2} \quad (4)$$

R_{brms} および R_{drms} はそれぞれ先端球および基板の平均二乗粗さを表す。これまでの研究において、先端球表面および基板として使用する磁気ディスク表面の粗さの突起分布はガウス分布に近いことが実験的に確認されている。また先端球と磁気ディスクとの接触域を円形と仮定し、その直径が接触域の代表的な長さとする、付録に示した式(A1)より、本実験系における接触域の代表的な長さは約 $1 \mu\text{m}$ と見積もられる。第3・1節および第3・2節において後述するように、先端球表面および磁気ディスク表面の平均二乗粗さは、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic force microscopy)を用いて、位置の異なる十箇所において測定した。その際、走査範囲は $1 \mu\text{m}$ とした。測定の結果、十箇所測定した粗さの平均値は、 $R_{brms} = 0.26 \text{ nm}$ 、 $R_{drms} = 0.42 \text{ nm}$ であった。またそれら測定値のばらつきは、先端球は $\pm 0.03 \text{ nm}$ 、磁気ディスクは $\pm 0.02 \text{ nm}$ となった。異なる十箇所測定した表面粗さのばらつきが、その平均値に比べ桁程度小さいことから、 $1 \mu\text{m}$ という走査範囲は、先端球および磁気ディスクの表面粗さの代表的な波長に比べ十分に大きいと考えられる。このことから、接触域の代表長さとして見積もった約 $1 \mu\text{m}$ という長さは、粗さの代表的な波長と比較して十分に大きいと考えられる。以上から、本研究においては、固体接触が発生したときの平均隙間を $h_{ave} = 3R_{rms}$ とし、潤滑剤を摺動している際の平均隙間 h_{ave} は以下の手順により実験的に同定した。まず、摺動実験においてプローブの振動振幅の変化率を算出し、固体接触の開始点を同定する。つぎに、固体接触開始点における平均隙間を $h_{ave} = 3R_{rms}$ とし、固体接触に至るまでのピエゾアクチュエータの隙間送り量に $3R_{rms}$ を加算したものを平均隙間 h_{ave} とする。第3・2節において述べるように、本実験系においては $R_{rms} = 0.49 \text{ nm}$ であった。

3. 測定装置と実験手順

3・1 測定装置の構成 測定装置の構成を図2に示す。プローブ駆動用のピエゾアクチュエータ(Piezo X)により、プローブを基板に対して面内方向に振動させる。またステージ駆動用の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から得られるプローブの変位信号は、信号処理回路において電流-電圧変換したあと、Piezo Xの加振信号を参照信号としてロックインアンプにより同期検波する。ロックインアンプで得られた振動振幅と位相は、コンピュータに記録される。本研究で用いた光ファイバプローブのサイズは、長さ2.17 mm、ファイバー部の直径127 μm 、先端球の直径189 μm であった。ばね定数は96.1 N/mであり、共振周波数は16.9 kHzであった。潤滑剤を摺動する先端球の表面粗さをAFMを用いて、位置の異

Fig. 2 Block diagram of the experimental apparatus.

Fig. 3 Experimental procedure for measuring the gap dependence of lubricant viscoelasticity. The size of the lubricant was adjusted to just immerse the ball-end completely.

なる十箇所において測定した。走査範囲は1 μm とした。測定の結果、算術平均粗さ、平均二乗粗さ、最大粗さの平均値はそれぞれ、0.22 nm, 0.26 nm, 1.1 nmであった。

3・2 供試ディスクと供試潤滑剤 基板としてはDLC保護膜付の2.5インチ磁気ディスクを使用した。ディスクの表面粗さを先端球と同様に、位置の異なる十箇所において測定した。測定の結果、算術平均粗さ、二乗平均粗さ、最大粗さの平均値はそれぞれ0.33 nm, 0.42 nm, 2.0 nmであった。したがって、ディスクと先端球により構成される摺動面の複合表面粗さは、 $R_{\text{rms}}=0.49$ nmであった。潤滑剤としてはフッ素系潤滑剤Fomblin Zdol(分子量4000 amu)を用いた。この潤滑剤は長さ約14 nmの直鎖状の主鎖構造をもち、末端に極性の水酸基を有する。主鎖構造が高い屈曲性を有しているため、Zdol分子は通常ランダムコイル形状をとり、その直径は約3 nmであることが知られている⁽¹⁰⁾。フッ素化合物である主鎖部分に比べ、末端の水酸基はDLC表面に対する吸着性が高く、Zdol分子の一部は、基板に化学的に吸着することが知られている。また、Maらは薄膜状態のZdolの表面流動を測定した結果から、固体表面近傍におけるZdol分子は、末端の水酸基の効果により、二〜三分子膜厚にわたって分子層構造を形成すると報告している⁽¹⁰⁾。

3・3 実験手順 周波数依存性を測定するために、加振周波数を100 Hz, 500 Hz, 1 kHz, 1.5 kHz, 2 kHzとし、それぞれについて粘弾性特性の隙間依存性を測定した。加振振幅はすべての実験において約25 nmとした。粘弾性特性の隙間依存性を測定するための実験手順を以下に述べる(図3)。シリンジを用いて、先端球が完全に浸る程度の量の潤滑剤をディスク上に滴下した。プローブ先端球を潤滑剤の液滴に浸し、プローブ加振用ピエゾアクチュエータ(Piezo X)を用いて、プローブを上記述べた加振周波数および加振振幅にて正弦的に加振した。同時に、隙間制御用ピエゾアクチュエータ(Piezo Z)を用いてプローブ先端球とディスク表面との隙間を狭小化し、プローブとディスクが固体接触を開始するまで、プローブ先端の振幅と位相を測定した。測定した振幅および位相から、式(1)、(2)を用いて、動的粘性係数 η' と動的弾性係数 η'' を算出した。プローブとディスク間の平均隙間 h_{ave} は、第2・2節において述べた方法により同定した。

4. 結果と考察

各周波数において測定した、振幅比 κ および位相遅れ δ を図4から図8に示す。図4〜図8の横軸は、先

端球と磁気ディスクとの平均隙間を表しており、第2・2節で述べた方法により同定した。平均隙間の減少に伴って、位相遅れは緩やかに増大し、振幅は隙間約15 nm以下から徐々に減少した。これは後に述べるように、ナノ閉じ込めによる粘性係数および弾性係数の増大を意味している。また、周波数を高くすると特徴的であるのは、位相遅れの増大が平均隙間15 nm付近において、屈曲点を示す点である。これは、後に考察するように、ナノ閉じ込めに起因する shear thinning 挙動が現れたためと考えられる。固体接触が起こった後は、固体表面同士の直接接触により先端球にはたらく摩擦力が急増するため、振幅は急激に減少する。一方、位相遅れはわずかに上昇した後に急激に減少する。これは、隙間に介在する潤滑剤が、隙間の狭小化に伴って排出され、固体表面同士の接触振動が支配的となった

Fig. 4 Ratio of the oscillation amplitude κ and the phase shift δ measured with the oscillation frequency of 100 Hz. The filled circles represent κ and the crosses represent δ .

Fig. 5 Ratio of the oscillation amplitude κ and the phase shift δ measured with the oscillation frequency of 500 Hz. The filled circles represent κ and the crosses represent δ .

Fig. 6 Ratio of the oscillation amplitude κ and the phase shift δ measured with the oscillation frequency of 1 kHz. The filled circles represent κ and the crosses represent δ .

Fig. 7 Ratio of the oscillation amplitude κ and the phase shift δ measured with the oscillation frequency of 1.5 kHz. The filled circles represent κ and the crosses represent δ .

Fig. 8 Ratio of the oscillation amplitude κ and the phase shift δ measured with the oscillation frequency of 2 kHz. The filled circles represent κ and the crosses represent δ .

Fig. 9 Gap dependence of the viscosity and the elasticity measured with the oscillation frequency of 100 Hz. The filled circles represent the viscosity and the crosses represent the elasticity.

Fig. 12 Gap dependence of the viscosity and the elasticity measured with the oscillation frequency of 1.5 kHz. The filled circles represent the viscosity and the crosses represent the elasticity.

Fig. 10 Gap dependence of the viscosity and the elasticity measured with the oscillation frequency of 500 Hz. The filled circles represent the viscosity and the crosses represent the elasticity.

Fig. 13 Gap dependence of the viscosity and the elasticity measured with the oscillation frequency of 2 kHz. The filled circles represent the viscosity and the crosses represent the elasticity.

Fig. 11 Gap dependence of the viscosity and the elasticity measured with the oscillation frequency of 1 kHz. The filled circles represent the viscosity and the crosses represent the elasticity.

ために、位相に影響する減衰の効果が小さくなったことが原因と考えられる。次に、図4～図8の測定結果を、式(1)および式(2)に代入し、隙間30 nmから

$3R_{rms}$ (1.47 nm)までの動的粘性係数 η' と動的弾性係数 η'' を算出した。結果を図9から図13に示す。バルク状態のZdolは、摺動隙間の変化に対しては一定の粘性係数を示し、弾性係数は無視できる程度に小さく、ニュートン流体の性質を示す⁽⁵⁾。しかしナノメートルオーダーの隙間においては、図9～図13に示すように、隙間の狭小化とともに粘性係数は増大した。また、バルク状態ではほぼゼロである弾性係数が、約15 nm以下の隙間領域において発現し、隙間の狭小化とともに増大した。粘性係数の隙間依存性について、加振周波数による違いを比較すると、最も顕著であるのが、加振周波数100 Hzでは隙間の狭小化に対して、粘性係数はほぼ単調に増加するのに対して、それ以上の加振周波数においては、10 nm～15 nmの隙間領域において粘性係数の増加傾向に屈曲点が存在することである。弾性係数についてはこのような顕著な差は見られず、どの周波数においても隙間の狭小化において単調に増加し

た。粘性係数の加振周波数に対する依存性を定量的に比較するために、代表的な隙間において、周波数と粘性係数の関係を両対数グラフにプロットしたものを図 14 に示す。図 14 から分かるように、隙間の狭小化とともに、粘性係数の周波数に対する依存性は顕著となり、加振周波数の増加に伴ってほぼ直線的、すなわち指数関数的に減少した。これはナノ閉じ込め状態に特有の *shear thinning* 挙動を示している。隙間の狭小化に対する周波数依存性の変化を定量的に比較するために、粘性係数が指数関数的に減少することに着目して、以下の式(5)を図 14 の測定データに最小二乗法を用いてフィッティングした。

$$\log \eta' = -\alpha \log f + \beta \quad (5)$$

Fig. 14 Relationship between the viscosity and the oscillation frequency at representative gaps in the range of 2 nm to 26 nm. The data is plotted on a logarithmic graph. The broken line represents the fitting line of equation (5).

Fig. 15 Relationship between the average gap and frequency dependence of the viscosity, α .

図 14 中、破線で示した直線はフィッティング結果を示している。式(5)において直線の傾きを表す α を粘性係数の周波数依存性を評価するパラメータとして用いる。 α が大きいほど、周波数依存性が大きく、*shear thinning* による粘性係数の減少がより顕著であることを意味する。30 nm から 2 nm までの隙間領域において、隙間 1 nm 毎の粘性係数について α を算出した。結果を図 15 に示す。図 15 から、 α は隙間 15 nm 以上ではほぼゼロであるが、隙間が 15 nm を下回ると、隙間の狭小化とともに急激に上昇した。このことから、本測定系において、ナノ閉じ込め状態に特有の *shear thinning* は、隙間 15 nm 以上では起こらず、隙間が 15 nm を下回る領域から顕在化し、隙間の狭小化とともにその影響が大きくなることが明らかとなった。*shear thinning* が顕在化する隙間と、図 10 から図 13 において、粘性係数の増加傾向が屈曲点を示す隙間領域がおおよそ一致することから、この増加傾向の変化は、隙間 15 nm 付近から突如顕在化する *shear thinning* に起因すると考えられる。すなわち、隙間 15 nm 以上では、ナノ閉じ込めの効果のみがはたらき、隙間の狭小化に伴って粘性係数は単調に増加するが、隙間が 15 nm を下回ると、ナノ閉じ込めの効果と同時に粘性係数を減少させる効果として *shear thinning* がはたらくため、粘性係数の増大が鈍化し、結果として隙間の狭小化に対する粘性係数の増加傾向が屈曲点を示したと考えられる。加振周波数が大きくなるにつれて屈曲点が明確に現れるのは、加振周波数が大きいほど *shear thinning* による粘性係数の減少の効果が大きいためと考えられる。

次に、*shear thinning* が顕在化する隙間約 15 nm は、図 9 から図 13 において弾性係数が発現する隙間領域にもほぼ一致することに注目されたい。バルク状態では観測されず、ナノ閉じ込めに特有の弾性係数の発現は、閉じ込めの効果により分子運動の遅化した潤滑剤分子同士が局所的に集合構造を形成することによって、本来、液体の性質しかもたない潤滑剤が固体的な性質をもつに至ったためと考えられる⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。弾性係数の発現と *shear thinning* の顕在化がほぼ同じ隙間領域から始まったことから、この両者に相関があると考えられる。代表的な隙間における弾性係数と加振周波数との関係を両対数グラフにプロットしたものを図 16 に示す。図 16 から、各隙間において加振周波数の増加とともに弾性係数は減少し、隙間が小さいほど大幅に減少することが明らかとなった。この弾性係数の減少は、ナノ閉じ込めの効果により形成された潤滑剤分子の集合構造が、加振周波数の増加に伴って破壊されたためと解釈することができる。これらの結果から推定される、ナ

Fig. 16 Frequency dependence of the elasticity at representative gaps.

ノ閉じ込め状態に特有の *shear thinning* のメカニズムは以下ようになる。まず、ナノ閉じ込めの効果により分子運動の遅化した潤滑剤分子は、隙間約 15 nm 以下において局所的な集合構造を形成する。これにより、せん断された潤滑剤分子は集団として運動するために粘性係数が増大するだけでなく、固体的な性質である弾性係数を発現する。加振周波数を増加させると、潤滑剤分子の集合構造が破壊されるために、弾性係数は減少し、さらには運動する分子集団の規模が微細化されるために、粘性係数は減少する。すなわち *shear thinning* 挙動を示す。

本実験で得られた結果は、SFA で用いられる原子レベルで平滑な固体表面間に限らず、粗さを有する固体表面間に閉じ込められた液体潤滑剤についても、*shear thinning* 挙動が観測されることを示したものである。図 9 から図 13 に示した結果は、供試ディスク上の同じ位置を撓動した結果であるが、異なる位置を撓動した際にも同様の測定結果を得ており、本実験において、撓動位置の違いによる粗さの突起分布のわずかな違いが、粘弾性特性の測定結果に与える影響は小さいことを確認している。

ナノ閉じ込めによる液体の固体化の過程は、ガラス転移と同様の過程であると解釈されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。すなわち、隙間を狭小化する効果は、温度を下げる効果と同様であり、ナノ閉じ込めにより固体化した液体はガラス状態に似た分子状態であると考えられている。この考え方に従って、本実験で得られた結果の解釈を試みる。隙間 15 nm 以上では、隙間の狭小化に伴って粘性係数は増大するものの、弾性は発現しない。また、この領域では加振周波数に対する粘性係数の依存性はみられない。これらの結果から、隙間 15 nm 以上では、

潤滑剤は液体状態を維持しており、隙間の狭小化に伴う粘性係数の増大は、温度低下に伴う液体の粘度上昇に相当すると考えられる。隙間 15 nm 以下では、弾性係数が増大し、*shear thinning* が顕在化する。これは、隙間 15 nm 以下において、潤滑剤がガラス状態に転移したためと考えられる。図 10 から図 13 において示したように、隙間の狭小化に伴う粘性係数の増加傾向は、隙間 15 nm 付近において屈曲点を示すことが明らかとなった。この屈曲点が現れる隙間は、温度とのアナロジーに基づいて考えると、ガラス転移温度に相当する隙間であると解釈することができる。

5. 結論

分子サイズの微小隙間に閉じ込められた状態(ナノ閉じ込め状態)の液体高分子に特有の *shear thinning* 挙動のメカニズムを解明するために、ナノメートルオーダーの微小隙間に液体潤滑剤を介在させ、その粘弾性特性の周波数依存性を測定した。粘弾性特性の測定には、著者らがこれまでの研究において独自に開発した、せん断力測定法(ファイバーウォプリング法)を用いた。本法は 0.1 nN オーダのせん断力検出、0.1 nm オーダでの撓動隙間の設定、ならびに数 Hz から数 kHz に及ぶ広帯域での動的粘弾性特性の測定が可能である。本実験では、液体潤滑剤としてフッ素系潤滑剤(Fomblin Zdol)を、潤滑剤を滴下する固体基板として DLC 保護膜付きの磁気ディスク基板を用いた。

得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) 測定した各加振周波数において、粘性係数は隙間の狭小化に伴って増大し、弾性係数は隙間 15 nm 付近から発現して、隙間の狭小化とともに急増した。500 Hz 以上の加振周波数において、隙間の狭小化に伴う粘性係数の増加傾向は、10 nm~15 nm の隙間領域において屈曲点を示した。この屈曲点は、次の(2)に述べるように、隙間が 15 nm を下回る領域から顕在化する *shear thinning* による粘性係数の減少が原因と考えられる。

(2) 加振周波数に対する粘性係数の依存性は、隙間が 15 nm を下回る領域から顕在化し、加振周波数の増加とともに粘性係数が減少する *shear thinning* 挙動を示した。

(3) 粘性係数と同様に、弾性係数は加振周波数の増加に伴って減少し、その減少傾向は隙間の狭小化とともに顕著となった。弾性の発現は潤滑剤分子の集合構造の形成に起因すると考えられるため、弾性係数の減少は、加振周波数の増加によりその集合構造が破壊されたことが原因と考えられる。

(4) shear thinning が顕在化する隙間と、弾性が発現する隙間がおおよそ一致した。このことから、ナノ閉じ込めに特有の shear thinning は、潤滑剤の集合構造の形成およびその破壊に相関があると考えられる。集合構造が破壊されることにより、せん断によって運動する分子集団の規模が微細化され、粘性係数の減少を引き起こしたと考えられる。

付録 先端球と磁気ディスクとの接触域の見積もり

本実験系においては、摺動面は球面（先端球）と平面（磁気ディスク）により構成されている。したがって、固体接触直後には、理想的には点接触となるが、実際には表面粗さが存在するために、ある有限の領域が固体接触することとなる。接触の様子を模式的に図 A1 に示す。図 A1 中、 d_{contact} は接触域の代表的な長さを示す。本実験においては球面と平面の接触であるので、接触域は円形と仮定し、その直径を接触域の代表長さ d_{contact} とする。

Fig. A1 Schematic view of the solid contact between the ball-end of the optical fiber probe and the magnetic disk.

図 A2 に示すように、先端球は曲率をもつために、その中心位置からの偏り Δx によって、隙間は Δz 変化する。この曲率による隙間の変化分 Δz が、表面粗さが分布する隙間領域 $3R_{\text{rms}}$ より小さい領域において、確率的に固体接触が発生すると考えられる。したがって本実験系において、接触域の代表長さ d_{contact} は、幾何学的な関係から次式により求められる。

$$d_{\text{contact}} = 2\Delta x = 2\sqrt{r^2 - (r - 3R_{\text{rms}})^2} \quad (\text{A1})$$

ここで、 r は先端球の曲率半径を表す。第 3・1 節および第 3・2 節に示した値を式(A1)に代入すると、 d_{contact} は $1.1 \mu\text{m}$ と見積もられる。

Fig. A2 Geometric configuration of the sliding surfaces of the ball-end and the magnetic disk.

文献

- (1) Luengo, G., Schmitt, F. J., Hill, R., Israelachvili, J., Thin Film Rheology and Tribology of Confined Polymer Melts: Contrasts with Bulk Properties, *Macromolecules*, Vol. 30 (1997), pp. 2482-2494.
- (2) Granick, S., Motions and Relaxations of Confined Liquids, *Science*, Vol. 253 (1991), pp. 1374-1379.
- (3) Hu, H. W., Carson, G. A., Granick, S., Relaxation Time of Confined Liquids under Shear, *Physical Review Letters*, Vol. 66, No. 21 (1991), pp. 2758-2761.
- (4) Yamada, S., General Shear-thinning Dynamics of Confined Fluids, *Tribology Letters*, Vol. 13, No. 3 (2002), pp. 167-171.
- (5) Itoh, S., Fukuzawa, K., Zhang, H., Mitsuya, Y., Measurement of Nanorheological Properties of Molecularly Thin Confined Lubricant Film Using Fiber Wobbling Method, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C*, Vol. 70, No. 651 (2004), pp. 841-848.
- (6) Itoh, S., Fukuzawa, K., Takahashi, K., Ando, T., Zhang, H., Mitsuya, Y., Optimization of Dynamic Shear Force Measurement for Fiber Wobbling Method, *Microsystem Technologies*, Vol. 11 (2005), pp. 894-900.
- (7) Fukuzawa, K., Itoh, S., Ando, T., Takahashi, K., Zhang, H., Mitsuya, Y., Lateral Force Measurement Using a Probe Fiber as a Microlens, *Journal of Applied Physics*, Vol. 95, No. 9 (2004), pp. 5189-5191.
- (8) Goldman, A. J., Cox, R. G., Brenner, H., Slow viscous motion of a sphere parallel to a plane wall - I Motion through a quiescent fluid, *Chemical Engineering Science*, Vol. 22 (1967), pp. 637 - 651.
- (9) Hashimoto, H., *Tribology*, (2006), p. 94, Morikita.
- (10) Ma, X., Spreading of Perfluoropolyether Films on Amorphous Carbon Surfaces, *Ph. D. Thesis, Carnegie Mellon University* (1998).
- (11) Demirel, A. L., Granick, S., Glasslike Transition of a Confined Simple Fluid, *Physical Review Letters*, Vol. 77, No. 11 (1996), pp. 2261-2264.
- (12) Yamada, S., Nakamura, G., Hanada, Y., Amiya, T., Glasslike Transitions in Thin Polymer-melt films due to Thickness Constraint, *Tribology Letters*, Vol. 15, No. 2 (2003), pp. 83-89.