磁気ディスク表面における分子潤滑膜に及ぼす紫外線照射の効果* (分子末端基の影響)

張 賀 東^{*1}, 三 矢 保 永^{*2}
工 藤 由 貴^{*3}, 福 澤 健 二^{*4}

Effects of Ultraviolet Irradiation on Molecularly Thin Lubricant Films Coated on Magnetic Disk Surfaces (Influence of End Group Functionality)

Hedong ZHANG^{*5}, Yasunaga MITSUYA,
Yuki KUDO and Kenji FUKUZAWA

^{*5} Department of Complex Systems Science, Graduate School of Information Science, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8601 Japan

To investigate the effects of ultraviolet (UV) irradiation on perfluoropolyether (PFPE) lubricants with identical main chains but different end groups, three types of PFPEs (UV sensitive AM3001, less UV sensitive but functional Zdol2000, and less UV sensitive and nonfunctional Z03) coated on magnetic disk surfaces at nanometer thickness were irradiated by 172 nm UV rays, and bonded lubricant thickness, surface energy, and lubricant spreading measurements were subsequently conducted. Over the irradiation time range investigated, Zdol2000 showed a linear increase in bonded thickness, whereas AM3001 and Z03 showed a saturating increase and the saturating bonded thickness matched the gyration diameter (2.8 nm) of bulk AM3001 and the cross-sectional diameter (0.7 nm) of Z03 molecules, respectively. For surface energy, except for Z03, the polar component decreased significantly with UV irradiation compared to the dispersive component, suggesting the preferential effects of UV irradiation on the functional end groups rather than the main chains. Spreading of AM3001 to bare disk surface was drastically decelerated by UV irradiation; for Zdol2000 and Z03, however, it was worth noting that the thickness profiles after UV irradiation changed to a layered structure featuring a forward-spreading shoulder. A peak/valley structure caused by molecular flow from the non-irradiated toward the irradiated areas was observed for functional AM3001 and Zdol2000, but was not observed for nonfunctional Z03.

Key Words: Tribology, Lubrication, Surface Treatment, Perfluoropolyether Film, Ultraviolet Irradiation, End Group Functionality, Magnetic Disk

1. まえがき

磁気ディスク装置では、ヘッドディスクインタフェースの信頼性・耐久性を長期間にわたって確保するために、ディスク表面に厚さ 1-2 nm の単分子層パー

フロロポリエーテル (perfluoropolyether: PFPE) 系高分子液体潤滑膜 (分子潤滑膜) が塗布されている。この分子潤滑膜には、表面を保護するために、接触摺動に対して膜が破断しないように表面に強固に固定される機能 (自己保持機能) が要求される。また、耐久性を確保するためには、潤滑膜が一旦破断した場合に、周辺部の潤滑剤分子が迅速に流動して、破断箇所を修復する機能 (自己修復機能) が不可欠である。前者は潤滑膜の固定性、後者は潤滑膜の流動性に基づく機能であり、それぞれ相矛盾する特性であるため、これらの機能を両立させることが、重要な課題となる。とくに、磁気ディスク装置では、記録密度を向上するために、

* 原稿受付 2007 年 8 月 22 日.

^{*1} 正員, 名古屋大学情報科学研究科 (〒464-8601 名古屋市千種区不老町).

^{*2} 正員, フェロー, (財)名古屋産業科学研究所 (〒464-0819 名古屋市千種区四谷通り 1-13).

^{*3} 名古屋大学工学研究科.

^{*4} 正員, 名古屋大学工学研究科.

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

磁気ヘッドの浮上すきまを数 nm レベルまで、微小化する研究が進められており⁽¹⁾、すきまの微小化に伴って頻度が高くなるヘッドとディスクの間欠的接触に対して、十分な信頼性・耐久性を確保できる技術に関心が高まっている。

膜厚が十分に厚い一般の潤滑問題とは異なり、分子潤滑膜の特性は、潤滑剤のバルク的な特性よりも、潤滑剤分子と固体分子との相互作用に支配される。そのため、相互作用の強度や分布を人為的に制御すれば、潤滑特性を調整する効果が期待できる。これまでに、化学的な手法により潤滑剤分子の特性を変化させる方法⁽²⁾⁽³⁾が検討されてきた。この方法は、基本的に相互作用の強度のみを制御するために、実現できる機能・性能には限界がある。

そこで、著者らは潤滑剤分子と固体分子との相互作用をパターンニングする方法を新たに提案した。この方法は、紫外線照射が潤滑剤と固体表面の相互作用を強める効果を利用し、さらにフォトリソグラフィ技術（フォトマスクを介した紫外線照射）を応用して、紫外線の露光量を局所的に変化させることによって、相互作用の強度を任意のパターン状に分布させるものである。相互作用の強度と分布を同時に制御し、かつパターン設計により制御・調整の可変範囲を拡大できるため、所望の新しい機能・性能を創成できる可能性がある。これまでに、この方法を主として紫外線官能型潤滑剤に適用して、磁気ディスク表面との分子結合が促進されること⁽⁴⁾、紫外線照射／非照射の境界部に生じられる分子流動によってナノ凹凸パターンが形成されること⁽⁵⁾⁽⁶⁾などを明らかにした。しかし、汎用のフォトマスクを用いたために、マスクを透過して漏洩する紫外線が、最適照射条件を擾乱する問題が残された⁽⁵⁾⁽⁶⁾。本研究では、紫外線を完全に遮断できるように金属膜を厚くしたマスクを使用するとともに、紫外線の吸収率が低い他の潤滑剤にも紫外線照射を適用し、ボンド膜厚、表面エネルギー、段差状の潤滑膜の境界からの表面流動（段差境界流動）、および紫外線照射／非照射の境界領域の表面流動（照射境界流動）を測定して、潤滑剤分子の種類に依存した紫外線照射の効果を明らかにした。

2. 実験試料

2・1 供試ディスクと供試潤滑剤 供試ディスクとしては、2.5 inch 径の磁気ディスクを使用した。これはガラス基板の上に下地膜、磁性膜を、さらにその表面にダイヤルモンドライクカーボン（diamond-like carbon: DLC）保護膜を形成したものである。DLC 膜は

窒素添加アモルファスカーボン（a-CN）であり、厚さは 3 nm、算術平均粗さは $R_a = 0.45$ nm である。

使用した潤滑剤は、下記の分子構造をもつ PFPE 系高分子液体潤滑剤 AM3001、Zdol2000、および Z03 の 3 種類である。

X は末端基であり、AM3001 は $\text{X} = \text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-pyperonyl}$ 、Zdol2000 は $\text{X} = \text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ 、Z03 は $\text{X} = \text{-CF}_3$ である。AM3001 は紫外線に対して吸収率が高い特徴がある⁽⁷⁾。Zdol2000 は紫外線吸収率の低い極性をもつ潤滑剤である。Z03 は紫外線吸収率の低い極性をもたない潤滑剤である。AM3001 は、数平均分子量が 4000 g/mol に分画処理されている。Zdol2000 と Z03 は、分画処理が施されず、それぞれの数平均分子量は 2000、4000 g/mol で、分散度は 1.5、1.15 である。バルク状態の分子回転直径（＝分子回転半径の 2 倍）が、分子量の平方根におおむね比例する関係を用いると、AM3001、Zdol2000、Z03 の分子回転直径は、それぞれ約 2.8、2、2.8 nm となる。

溶媒 HFE-7200 を用いて潤滑剤を希釈し、ディップ法によりディスク表面の一部に潤滑膜を形成した。膜厚は、希釈度と引き上げ速度によって調整することができる。ここでは、希釈度と引き上げ速度は、AM3001 については 1.5 mm/s、0.2 wt%、Zdol2000 については 1.9 mm/s、0.2 wt%、Z03 については 1.6 mm/s、0.2 wt% とし、3 種類の潤滑剤の初期膜厚をおおむね 3.5 nm に統一した。ディスク表面を単分子層で連続一様に被膜したときの潤滑膜の厚さは、分子回転直径（ここでは約 2.8 nm）に相当する⁽⁴⁾⁽⁸⁾ため、厚さ 3.5 nm の潤滑膜は、二層分子膜と見なせる。単分子層より厚い極性潤滑膜の場合には、段差境界流動のプロファイルには、潤滑剤分子の回転直径におおむね一致する膜厚において、テラス状の張り出しが観測される⁽⁸⁾。このような特徴的な流動プロファイルは、潤滑剤分子の表面流動特性だけでなく、ディスク表面における潤滑剤分子の存在形態を知るために有効なデータとなる。そこで、本研究では、分子潤滑膜に及ぼす紫外線照射の効果を流動特性と存在形態の変化に着目して評価するため、単分子層よりやや厚い潤滑膜を用いた。これまでに、AM3001 潤滑膜を用いて、1-4 nm の膜厚範囲において、紫外線照射による表面特性の変化を測定し、表面特性（表面エネルギー、ボンド膜厚など）が膜厚に依存して変化することを明らかにした⁽⁴⁾。これによれば、表面特性変化の度合いは、膜厚に対しておおむね単調な変化であるために、本実験結果は、1-2 nm 程度の薄膜の場合の特性を近似的に表していると考えられる。

2・2 紫外線照射 潤滑膜を塗布してから 30 分経過時に、窒素雰囲気チャンパー内において、フォトマスクを介してディスク表面に紫外線を照射した。フォトマスクは特注品であり、ガラス基板（厚さ 6.35 mm）の上にクロム膜（同：120 nm）、酸化クロム膜（同：25 nm）を積層して形成したものである。

紫外線発生用の光源には、前報⁽⁵⁾⁽⁶⁾と同様に、波長 172 nm にスペクトルのピークをもつ誘電体バリア放電エキシマランプ（ウシオ電機：USER20-172B）を用いた。照射条件としては、ランプハウス表面からディスク表面までの距離を 9 mm、また照射時間を 0-120 s に設定した。

3. 測定方法と測定装置

3・1 分子結合状態 紫外線照射による分子結合状態の変化を評価するために、3 種類の潤滑膜について、照射時間をパラメータとして、ボンド膜厚および表面エネルギーを測定した。

ボンド膜厚は、ディスク表面に固定される潤滑膜の厚さであり、潤滑膜を塗布したディスクを溶媒 HFE-7200 中に浸漬して超音波洗浄し、固定されていない潤滑剤分子を除去してから、残存している膜厚を測定する。ここでは、超音波洗浄は、潤滑膜形成後 24 時間経過時に行い、洗浄時間は 5 分とした。膜厚の測定には、走査型エリブソメータ（ファイブラボ：MARY-102）を用いた。この装置は、斜め入射光に対する反射光の偏光状態の変化を測定することにより、膜厚を求めるものである⁽⁹⁾。そのため、測定される膜厚は、照射スポット内（ここでは $30\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ の楕円）における膜厚の平均値となる。なお、エリブソメータの測定値を解析して潤滑膜の厚さを算出するためには、潤滑剤と基板の光学定数（屈折率 n と消光係数 k ）を既知とする必要がある⁽¹⁰⁾。ここでは、潤滑剤については、屈折率 $n=1.30$ 、消光係数 $k=0$ を、また基板については、供試ディスクごとに実測した値を使用した⁽¹¹⁾。

表面エネルギーの測定には、自動接触角計（協和界

Fig. 1 Method for measuring UV-induced changes in lubricant spreading

面科学：DM 500）を用いた。潤滑膜塗布後 1.5 時間経過時に、供試ディスク表面に標準液体である無極性 n -ヘキサデカンおよび極性純水の 2 種類をそれぞれ滴下し、着滴 5 秒後に接触角を測定して、さらにディスク

(a) AM3001

(b) Zdol2000

(c) Z03

Fig. 2 Bonded lubricant thickness as a function of UV irradiation time

Table 1 Fitting parameters for the change of bonded lubricant thickness with UV irradiation time

AM3001			Z03			Zdol2000	
h_{bc} (nm)	τ_b (s)	α_b	h_{bc} (nm)	τ_b (s)	α_b	h_{b0} (nm)	β (nm/s)
2.05	31.0	0.822	0.673	18.2	1	0.239	5.89×10^{-3}

表面の異なる3箇所における測定値を平均して接触角 θ とした。潤滑膜を塗布したディスクの表面エネルギーの分散成分 γ_s^d および極性成分 γ_s^p は、それぞれ n -ヘキサデカンおよび純水の接触角を用いて、次式により求めた⁽⁴⁾⁽¹²⁾。

$$\cos \theta = -1 + \frac{2}{\gamma_1^d + \gamma_1^p} \left[(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_1^p)^{1/2} \right] \quad (1)$$

ここで、 γ_1^d と γ_1^p は、それぞれ標準液体の表面エネルギーの分散成分と極性成分である。使用した n -ヘキサデカンおよび純水については、それぞれ $\gamma_1^d = 27.6$ mN/m, $\gamma_1^p = 0$ mN/m, および $\gamma_1^d = 21.8$ mN/m, $\gamma_1^p = 51.0$ mN/m である。

3・2 流動特性 紫外線照射による流動特性を評価するために、図1に示すように、フォトマスク上に形成した 50×50 mm²の正方形の紫外線透過領域を利用して、潤滑膜塗布面の左半分のみ紫外線を照射し、潤滑膜形成後30分経過時(紫外線照射直後)から48時間経過時まで、図中の円弧状の線に沿って、膜厚の経時変化を測定した。円弧の半径は、 $R = 20$ mm, 円弧の角度範囲 ϕ と測定角度間隔 ϕ_{sep} は、AM3001, Zdol2000については、 $\phi = 30$ -150°, $\phi_{sep} = 0.2^\circ$, Z03については、 $\phi = 10$ -170°, $\phi_{sep} = 0.1^\circ$ とした。この方法により、潤滑膜の有無と、紫外線照射の有無の組合せで4つの状態が得られる。左右の潤滑膜の段差境界からの流動現象(段差境界流動)、および潤滑膜あり領域における紫外線照射/非照射の境界部の流動現象(照射境界流動)を比較することによって、紫外線照射の効果を効率的に評価できる。

4. 紫外線照射による分子結合状態の変化

4・1 ボンド膜厚 AM3001, Zdol2000, Z03の3種類の潤滑膜について、照射時間をパラメータとしたボンド膜厚の測定結果を、それぞれ図2(a), (b), (c)に示す。極性の有無に関係なく、いずれの潤滑膜も、紫外線照射によりボンド膜厚が増加したことがわかる。しかし、照射時間の増加に伴うボンド膜厚の変化には、末端基の特性の差異に依存したそれぞれの特徴が観測されている。具体的には、AM3001とZ03の場合には増加は漸次飽和するが、Zdol2000の場合には、この範囲では直線的に増加する。図中の実線は、その特徴を表すためのフィッティング結果で、AM3001とZ03に

ついては、式(2)の指数関数を、Zdol2000については、式(3)の一次多項式を使用した。

$$h_b(t) = h_{bc} [1 - \alpha_b \exp(-t/\tau_b)] \quad (2)$$

$$h_b(t) = h_{b0} + \beta t \quad (3)$$

ここで h_b はボンド膜厚、 t は紫外線照射時間である。式(2)において、 h_{bc} はボンド膜厚の飽和値、 τ_b は時定数、 α_b は非照射時($t=0$)のボンド膜厚を調整するための係数であり、また、式(3)において、 h_{b0} は非照射時($t=0$)のボンド膜厚、 β はボンド膜厚の増加率である。フィッティングによって求めたこれらのパラメータの値を表1に示す。なお、無極性潤滑剤Z03の場合には、非照射時のボンド膜厚がゼロであることを考慮して、係数 $\alpha_b = 1$ とした。

表1により、紫外線官能型潤滑剤AM3001の場合には、ボンド膜厚の飽和値は2.05 nmで、バルク状態の分子回転直径(約2.8 nm)におおむね対応することがわかる。一方、無極性潤滑剤Z03の場合には、ボンド膜厚の飽和値は0.677 nmで、分子主鎖の断面直径(約0.7 nm)⁽¹³⁾とよく一致する。これは、紫外線照射により、AM3001は末端基を介してDLC表面と結合して、丸まった状態(marshmallow conformation)で存在するのに対して、Z03は主鎖を介してDLC表面と結合し、寝そべった状態(flat conformation)で存在するものと解釈できる。すなわち、紫外線照射による潤滑剤分子の結合状態の変化は、AM3001については末端基分解メカニズム⁽⁷⁾, Z03については主鎖解離メカニズム⁽¹⁴⁾⁽¹⁷⁾を適用することができる。ここで、末端基分解メカニズムは、紫外線官能型潤滑剤PFPE AMを対象として提案されたもので、末端のビペロニル基が紫外線を吸収して分解されて、炭素のラジカルと他のフラグメントが形成され、さらにこの末端にある炭素ラジカルにより、潤滑剤分子がDLC表面と結合するというものである⁽⁷⁾。主鎖解離メカニズムは、紫外線照射により主鎖が解離し、形成された炭素ラジカルを介して、潤滑剤分子がDLC表面と結合するというものである。主鎖の解離としては、紫外線照射によってDLC表面から放出された光電子に起因する場合⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾と、照射された紫外線の直接吸収によって励起される場合⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾の2つのメカニズムが提案された。なお、表1に示した照射時間に対するボンド膜厚の変化の時定数については、次節で表面エネルギーの測定結果と合わせて考察する。

Zdol2000 の場合には, AM3001 と Z03 と異なり, 照射時間 0-120 s の範囲においては, ボンド膜厚が飽和する傾向がなく, 照射時間の増加とともに線形的に増加する. 照射時間 120 s におけるボンド膜厚は 0.95 nm で

あり, 分子主鎖の断面直径 (約 0.7 nm) より大きい, バルク状態の分子回転直径 (約 2 nm) より小さい. なお, 図には示していないが, 300 s の長時間にわたって照射した場合には, ボンド膜厚は 1.80 nm に達したことから, ほぼ単層膜厚に相当する固定層が形成されたものと考えられる. ボンド膜厚の測定結果から, Zdol2000 の表面存在形態を判断するのは, 現状では困難であるが, 次節で述べるように, 表面エネルギーの測定結果より, 紫外線による Zdol2000 の分子結合には, 末端基のみならず, 主鎖も関与していると推測される.

4・2 表面エネルギー

AM3001, Zdol2000, Z03 の 3 種類の潤滑膜について, 照射時間を変えた場合の表面エネルギーの分散成分および極性成分の変化を, それぞれ図 3(a), (b), (c) に示す. なお, 一般的には, 分散成分は潤滑剤分子の主鎖と標準液体とのファンデルワールス相互作用に由来するもので, 極性成分は潤滑剤分子の未結合の極性末端基と標準液体との極性相互作用に由来するものである.

AM3001 の場合 (図 3(a)) には, 極性成分については, 紫外線の短時間照射により, 急激に減少し, 照射を継続してもその後は変化が小さいこと, また分散成分については, 照射時間に対してほぼ変化しないことなどがわかる. 極性成分のみに影響することは, 4.1 節で説明した末端基分解メカニズムに対応しており, 紫外線照射の効果が, AM3001 の主鎖より末端基のほうに顕著に現れた結果と考えられる. 照射時間 t に対する極性成分 γ_s^p の変化については, 次式の指数関数を用いてフィッティングし, 図 3(a) に実線で示す.

$$\gamma_s^p(t) = \gamma_{\infty}^p [1 + \alpha_s \exp(-t/\tau_s)] \quad (4)$$

ここで, τ_s は時定数, γ_{∞}^p は極性表面エネルギーの漸近値 ($t = \infty$), α_s は非照射時 ($t = 0$) の極性表面エネルギーを調整するための係数である. フィッティングの結果は, $\tau_s = 5.24$ s, $\gamma_{\infty}^p = 2.67$ mN/m, および $\alpha_s = 3.78$ であった. 極性表面エネルギーの減少の時定数は 5.24 s であり, 表 1 に示したボンド膜厚の増加の時定数 (31.0 s) よりはるかに小さいことがわかる. 4.1 節で考察したように, ボンド膜厚の増加は末端基と DLC 表面との結合に起因する. それに対して, 極性表面エネルギーの減少には, 末端基と DLC 表面との結合のみならず, 末端基同士の結合も寄与する⁽⁴⁾. このため, ボンド膜厚の変化より, 極性表面エネルギーの変化のほうが速いと推測される.

Zdol2000 の場合 (図 3(b)) には, 分散成分については, 紫外線の短時間照射により, わずかに減少し, 照射を継続してもその後はほぼ変化しないこと, また極

Fig. 3 Surface energy as a function of UV irradiation time

性成分については、照射時間 60 s まで緩やかに減少し、その後は変化が小さいことなどがわかる。分散成分が変化することは、主鎖解離メカニズムに対応しており、紫外線照射により Zdol2000 の主鎖にも変化が生じたことを示唆している。しかし、分散成分の変化に比較して、極性成分の変化が大きいため、主鎖より極性末端基のほうが、紫外線照射の作用を優先的に受けるものと思われる。なお、AM3001 とは異なり、Zdol2000 の極性成分が緩やかに変化することは、Zdol2000 のほうが紫外線吸収率が低いためと考えられる。

Z03 の場合 (図 3(c)) には、分散成分も極性成分も、紫外線照射に対して同様の変化を示しており、照射時間 20 s までには急激に減少し、その後はほぼ変化しないことがわかる。Z03 の特性を AM3001 や Zdol2000 と比較すると下記の二つの特異な点がある。1) AM3001 や Zdol2000 と同様な主鎖構造をもつにもかかわらず、紫外線非照射時 ($t=0$) においては、AM3001 と Zdol2000 よりもはるかに高い分散表面エネルギーが測定された。2) Z03 は極性末端基をもたない無極性潤滑剤であるにもかかわらず、極性潤滑剤 AM3001 と Zdol2000 よりも高い極性表面エネルギーが測定された。これらの特異な点は、磁気ディスク表面における無極性潤滑膜 (Z15) の表面エネルギーの測定結果⁽¹⁸⁾に類似している。このような一見矛盾する測定結果の原因については、表面エネルギー測定用の試薬 (n -ヘキサデカンおよび純水) が Z03 潤滑膜内に浸透して、DLC 表面と直接相互作用し、DLC の表面エネルギーの影響を強く受けたことが考えられる。Z03 のみに影響が現れる理由は、極性末端基をもたない Z03 は、弱いファンデルワールス力のみを介してディスク表面と相互作用すること、また 5 節で述べるように、AM3001 や Zdol2000 に比較して、流動性が最も高いことから、紫外線照射されていない Z03 潤滑膜は、膜強度が十分ではなく、試薬に容易に置き換えられることが推測される。一方、紫外線照射された Z03 潤滑膜は、DLC 表面との相互作用が強まるために、試薬の浸透を防ぐ十分な膜強度をもつようになり、直接表面エネルギーの測定が可能となったものと考えられる。すなわち、図 3(c) に示した測定値は、照射時間が 20 s より長い場合には、Z03 潤滑膜の表面エネルギーとなるが、照射時間が 20 s より短い場合には、DLC の表面エネルギーに直接影響されたものと考えられる。なお、表 1 に示したように、照射時間に対する Z03 ボンド膜厚の変化の定数数は 18.2 s で、DLC の表面エネルギーの影響を受けなくなる照射時間 (20 s) とほぼ一致しており、上記の考察の妥当性を示唆している。

5. 紫外線照射による流動特性の変化

図 1 に示した方法を用いて測定した膜厚分布の経時

(a) AM3001

(b) Zdol2000

(c) Z03

Fig. 4 Time-dependent film thickness profiles in UV-irradiated and non-UV-irradiated regions

変化を図4に示す。図4(a)はAM3001, (b)はZdol2000, (c)はZ03の場合である。ここで、紫外線照射時間は60 sに統一した。図には見やすいように膜塗布直後、および紫外線照射直後から0, 48 h経過時の結果のみを掲載した。測定した膜厚プロファイルの左半分は紫外線照射領域 (UV+で示す), 右半分は非照射領域 (→No UVで示す) である。また、挿入図は、紫外線照射/非照射の境界部における流動現象 (照射境界流動) を詳細に見るために、破線の枠内の測定結果を拡大して表示したものである。

図4(a)に示したAM3001の測定結果は、水素添加DLC膜を使用した前報⁽⁴⁾⁽⁶⁾の場合と基本的には同じである。非照射領域では、潤滑膜が時間経過に伴い、膜厚が減少するとともに、潤滑膜なし側に向けて流動 (段差境界流動) すること、また照射領域では、膜厚が照射によって一旦急減するが、その後の時間変化が小さく、さらに潤滑膜の段差境界流動も大幅に抑制されることなど、特徴的な現象が観測された。照射境界流動については、従来⁽⁵⁾⁽⁶⁾と同様に、非照射領域から照射領域に分子流動が生じられ、山と谷の凹凸構造が形成されることが特徴である。膜厚の減少および段差境界流動の抑制は、紫外線照射により、潤滑剤分子同士また潤滑剤分子とDLC表面との結合が促進されたためと考えられる⁽⁴⁾。照射境界流動については、照射領域における分離圧 (膜厚に対する表面エネルギーの負の勾配) が高くなったことを確認したため、照射領域と非照射領域の境界において発現した分離圧の勾配が駆動力と考えられる⁽⁶⁾。

Zdol2000の場合 (図4(b)) には、段差境界流動については、紫外線照射による流動速度の変化は小さいが、紫外線照射48 h経過時の膜厚分布が左右非対称になることから、照射の影響が存在することがわかる。非照射領域では、高さが約2 nmのテラス状の張り出しが形成されるのに対して、照射領域では高さが約0.8 nmのテラス状の張り出しが新たに形成され、また厚さ0.8-1.8 nmの範囲においては、流動がほとんど見られない。この理由は、紫外線照射によってDLC表面における潤滑剤分子の存在形態が変化したためと思われる。照射境界流動については、照射/非照射の境界部に凹凸構造が形成される点では、AM3001と同様の現象が生じたことがわかる。しかし、その大きさは、AM3001の場合よりも小さい。この理由としては、Zdol2000のほうが紫外線吸収率が低いため、照射領域と非照射領域の境界に発現する分離圧の勾配が小さいことが考えられる。図4(b)から、膜形成直後に比較して、紫外線照射直後の膜厚が大きく減少したことがわ

かる。この現象は、非照射領域においても同様に観測されているために、紫外線照射に起因するものではなく、潤滑剤分子の蒸発が主な理由と考えられる。すなわち、AM3001とZ03に比較して、Zdol2000の分子量が最も小さくかつ分散度が最も大きいため、膜形成直後から紫外線照射直後までの30分間において、低分子量の潤滑剤分子の蒸発が、最も顕著に現れたものと解釈される。

Z03の場合 (図4(c)) には、段差境界流動はAM3001とZdol2000に比較して最も速い。段差境界流動については、紫外線の有無による流動速度の変化は小さいが、紫外線照射48 h経過時の膜厚分布が左右非対称になり、照射側において、高さ約1 nmのテラス状の張り出しが観測された点が注目に値する。これは、4節に述べたボンド膜厚の測定結果に対応しており、紫外線照射によって、Z03分子が寝そべった状態でDLC表面と結合し、層状配列が形成されることを示唆している。一方、照射境界流動については、AM3001とZdol2000とは異なり、照射/非照射の境界部に凹凸構造の形成は観測されない。この理由について以下に考察する。これまでに、紫外線照射による表面エネルギーの変化に関しては、極性成分の変化が支配的であることを明らかにした⁽⁴⁾。この結果を適用すれば、照射/非照射領域の境界における分離圧の勾配には、極性成分の寄与が重要と考えられる。Z03は無極性潤滑剤であるために、紫外線照射に起因する分離圧の変化が小さく、したがって非照射領域から照射領域に向かう分子流動が生じにくいと考えられる。

6. まとめ

磁気ディスク表面に使用されているPFPE系高分子潤滑剤の末端基の種類に依存した紫外線照射の効果を解明するために、UV官能型潤滑剤AM3001、極性潤滑剤Zdol2000、無極性潤滑剤Z03の3種類を用いて、磁気ディスク表面に厚さ約3.5 nmの潤滑膜を形成し、紫外線照射/非照射領域におけるボンド膜厚と表面エネルギー、また潤滑剤有無の段差状境界からの表面流動 (段差境界流動)、さらに紫外線照射/非照射の境界領域の表面流動 (照射境界流動) などを測定した。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

(1) いずれの潤滑膜も、紫外線照射によりボンド膜厚が増加し、紫外線照射が潤滑剤分子と磁気ディスク表面との相互作用を強める効果をもつことを示している。しかし、末端基の特性の差異により、照射時間の増加に伴うボンド膜厚の変化にはそれぞれの特徴が観測されており、AM3001とZ03の場合には増加は漸次飽和

するが、Zdol2000 の場合には、0-120 s の照射時間範囲では直線的に増加する。

(2) ボンド膜厚の飽和値は、AM3001 の場合が 2.05 nm, Z03 の場合が 0.677 nm, それぞれ分子回転直径 (約 2.8 nm), 分子主鎖の断面直径 (約 0.7 nm) に対応する。これは、紫外線照射により、AM3001 は末端基を介して DLC 表面と結合して、marshmallow conformation で存在するのに対して、Z03 は主鎖を介して DLC 表面と結合し、flat conformation で存在するものと解釈できる。

(3) 表面エネルギーについて、基本的には (Z03 を除いて)、紫外線照射により、分散成分がわずかに変化するのに対して、極性成分が大幅に減少し、主鎖より極性末端基のほうが、紫外線照射の作用を優先的に受けることを示唆している。なお、極性成分の減少は、AM3001 に比較して、Zdol2000 のほうが緩やかであり、Zdol2000 のほうが紫外線吸収率が低いことと対応する。

(4) 紫外線照射により AM3001 の段差境界流動が大幅に抑制される。Zdol2000 と Z03 の場合には、紫外線照射による流動速度の変化は小さいが、照射/非照射側の流動プロファイルが非対称になり、無極性の Z03 においても、照射側では高さ約 1 nm のテラス構造が観測されるため、紫外線照射により潤滑剤分子の層状配列の形成が示唆される。

(5) AM3001 の場合には、照射/非照射の境界部には分子流動が生起され、それに起因した山と谷の凹凸構造が形成される。Zdol2000 の場合には、AM3001 と同様に、照射/非照射の境界部に分子流動による凹凸が観測されるが、その大きさは AM3001 の場合より小さい。Z03 の場合には、照射/非照射の境界部に分子流動による凹凸は観測されない。

謝 辞

本研究は、一部を独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) 平成 18 年度産業技術研究助成事業、文部科学省若手研究 A (課題番号: 19686015)、文部科学省基盤研究 A (課題番号: 18206018)、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) Mate, C. M. et al., Will the Numbers Add Up for Sub-7-nm Magnetic Spacings? Future Metrology Issues for Disk Drive Lubricants, Overcoats, and

- Topographies, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 41 (2005), pp. 626-631.
- (2) Guo, X. C. et al., Multidentate Functionalized Lubricant for Ultralow Head/disk Spacing in a Disk Drive, *Journal of Applied Physics*, Vol. 100 (2006), p. 044306.
- (3) Shirakawa, D. et al., A Study on Design and Synthesis of New Lubricant for Near Contact Recording, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 43 (2006), pp. 2253-2255.
- (4) Zhang, H. et al., Effect of Ultraviolet Irradiation on the Interactions between Perfluoropolyether Lubricant and Magnetic Disk Surfaces, *Tribology Letters*, Vol. 20 (2006), pp. 191-199.
- (5) Zhang, H. et al., Formation of Nano-Textured Polymeric Lubricant Films Using Ultraviolet Irradiation, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C*, Vol. 72 (2006), pp. 1927-1935.
- (6) Zhang, H. et al., Self-organized Ordering of Molecularly Thin Liquid Polymer Films Utilizing Molecular Flow Induced by Ultraviolet Irradiation, *Applied Physics Letters*, Vol. 90 (2007), p. 123119.
- (7) Chiba, H. et al., Improvements of Lubricant Performance in Hard-disk Media by Vacuum Ultraviolet Irradiation, *Tribology International*, Vol. 36 (2003), pp. 367-369.
- (8) Ma, X. et al., Spreading of Perfluoropolyalkylether Films on Amorphous Carbon Surfaces, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 110 (1999), pp. 3129-3137.
- (9) Azzam, R.M.A. and Bashara, N. M., *Ellipsometry and Polarized Light*, (1987), Elsevier Science BV, The Netherlands.
- (10) Novotny, V. J. and Baldwinson, M. A., Lubricant Dynamics in Sliding and Flying, *Journal of Applied Physics*, Vol. 70 (1991), pp. 5647-5652.
- (11) Zhang, H. et al., K., Spreading Characteristics of Monolayer Lubricant Films on Surfaces with Lube Textures, *Transactions of the ASME, Journal of Tribology*, Vol. 127 (2005), pp. 164-170.
- (12) Owens, D. K. and Wendt, R. C., Estimation of the Surface Free Energy of Polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 13 (1969), pp. 1741-1747.
- (13) Mate, C. W. and Novotny, V. J., Molecular Conformation and Disjoining Pressure of Polymeric Liquid Films, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 94 (1991), pp. 8420-8427.
- (14) Saperstein, D. D. and Lin, L. J., Improved Surface Adhesion and Coverage of Perfluoropolyether Lubricants Following Far-UV Irradiation, *Langmuir*, Vol. 6 (1990), pp. 1522-1524.
- (15) Vurens, G. H. et al., Mechanism of Ultraviolet and Electron Bonding of Perfluoropolyether, *Langmuir*, Vol. 8 (1992), pp. 1165-1169.
- (16) Guo, X. C. and Waltman, R. J., Mechanism of Ultraviolet Bonding of Perfluoropolyethers Revisited, *Langmuir*, Vol. 23 (2007), pp. 4293-4295.
- (17) Waltman, R. J. and Guo, X. C., The Photodissociation of Perfluoropolyethers by Ultraviolet Light, *Tribology Letters*, Vol. 27 (2007), pp. 227-231.
- (18) Tyndall, G. W. et al., Interfacial Interactions of Perfluoropolyether Lubricants with Magnetic Recording Media, *Tribology Letters*, Vol. 4 (1998), pp. 103-108.