紫外線照射によるナノ液体潤滑膜のパターニングに関する
粗視化分子動力学シミュレーション*張 賀 東^{*1}, 小 松 新 始^{*2}
福 澤 健 二^{*3}, 伊 藤 伸 太 郎^{*3}Coarse-Grained Molecular Dynamics Simulations of UV Patterning
of Nanometer-Thick Liquid Lubricant FilmsHedong ZHANG^{*4}, Shinji KOMATSU,
Kenji FUKUZAWA and Shintaro ITOH^{**} Department of Complex Systems Science, Graduate School of Information Science, Nagoya University,
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi, 464-8601 Japan

The characteristics of monolayer liquid lubricant films coated on magnetic disks are basically determined by their interactions with disk surfaces. If the strength of the interactions could be patterned by ultraviolet (UV) irradiation through a photomask, it would be possible to attain desired tribological performance by rational design of the pattern. In this research, we developed coarse-grained molecular dynamics simulations to investigate the effect of masked UV irradiation on the distribution of monolayer lubricant films coated over solid surfaces. Consistent with experimental results, the simulation results showed that masked UV irradiation induces molecular flow from non-irradiated toward irradiated areas, and thereby a patterned surface structure with thicker lubricant in the irradiated area than in the non-irradiated area. The lubricant films, however, remained monolayer even in the UV-irradiated area. Our simulation results demonstrated that, rather than stacking of lubricant molecules, the patterned surface structure is caused by the stretch of the lubricant molecules in the film thickness direction following the increase of molecule density in the irradiated area.

Key Words: Simulation, Molecular Dynamics, Lubrication, UV Irradiation, Patterning, Monolayer Perfluoropolyether Film, Magnetic Disk, Head-Disk Interface

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、ディスク上を走行する磁気ヘッドの浮上すきまを数ナノメートルまでに微小化することが課題となっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。すきまの微小化とともに、ヘッドとディスクの接触の確率が増大するため、ディスク表面に塗布されている厚さ 1~2 nm の単分子層パーフルオロポリエーテル (perfluoropolyether: PFPE) 系高分子液体潤滑膜には、接触摺動に対して一層過酷な耐久性能が要求されるようになっている。ナノ潤滑膜に対する要求条件としては、潤滑剤が潤沢に供給される一般の潤滑問題とは異なり、接触摺動に対して破断しないように、

潤滑膜がディスク表面に強固に固定されていること (自己保持機能)、および潤滑膜が一旦破断した場合には、周辺部の潤滑剤の表面流動により破断箇所を迅速に修復すること (自己修復機能) が挙げられる。前者は潤滑膜の固定性、後者は潤滑膜の流動性によって決まる特性であり、相矛盾する要求条件である。これらの機能を両立させながら一層向上すること、あるいはこれらの機能を人為的に調整することが、数ナノメートルのすきまを介した相対運動を安定に実現するための重要な課題となる。

ナノ潤滑膜の特性は、潤滑剤のバルク特性よりも、潤滑剤分子とディスク表面との相互作用に支配される。そこで著者らは、相互作用の強度を微細なパターン状に分布させれば、パターン設計により潤滑剤分子に固有の特性を凌駕する所望の機能・性能を創成できる可能性があることに着目して、フォトマスクを介して潤滑膜に局所的に紫外線照射を施す方法 (ナノ液体潤滑膜のパターニング法) を提案した⁽⁴⁾。紫外線照射領域

* 原稿受付 2009年7月13日。

^{*1} 正員, 名古屋大学情報科学研究科(〒464-8601 名古屋市中種区不老町)。^{*2} 名古屋大学情報科学研究科。^{*3} 正員, 名古屋大学工学研究科。

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

では、潤滑剤分子とディスク表面の相互作用が増強されるため⁽⁵⁾⁽⁶⁾、自己保持機能が支配的、一方紫外線非照射領域では、相互作用が弱いので、自己修復機能が支配的である。このように分割された個々の領域に自己保持機能と自己修復機能を配分することにより、これらの機能の両立が期待できる。

これまでに、実験的手法を用いて、局所的紫外線照射により、非照射領域から照射領域へ分子流動が生起され、平衡状態ではフォトマスクのパターン形状が転写された液体潤滑膜の凹凸構造が形成されることや⁽⁷⁾、接触摺動に対する潤滑膜の減耗・修復特性はパターン形状に依存すること⁽⁸⁾などを観測し、潤滑膜パターンニング法の有効性を確認した。今後パターンの形状や寸法の最適化を中心に進めるには、実験的手法のみならず、理論解析も併行したほうが効率的である。ナノ液体潤滑膜のパターニングでは、単分子層厚さあるいは単分子層厚さ以下の薄膜を対象としているため、従来の連続体理論に基づく解析よりも、分子間相互作用による個々の分子の運動を計算できる分子シミュレーションが有効である。そこで、本研究では、紫外線照射の効果を取り入れた粗視化分子動力学シミュレーション法を開発し、それを用いて局所的紫外線照射による相互作用状態の変化と固体表面における単分子層潤滑膜の分布との関係を再現した。シミュレーション結果と実験結果との比較により、シミュレーション手法の有効性を確認するとともに、シミュレーション結果を用いて、実験で観測が困難な潤滑膜の内部構造を解析した。

2. シミュレーションモデルと計算手法

2・1 シミュレーションモデル 本シミュレーションにおいて用いたモデルと分子間相互作用を図 1

Fig. 1 Model for simulation

に示す。液体潤滑剤分子については、末端に極性基をもつ直鎖状の高分子 PFPE Zdol2000 を対象とした。図 2 に示すように、PFPE Zdol2000 の主鎖の断面直径は 0.6~0.7 nm で、直線に伸ばしたときの長さは 7 nm である。この潤滑剤分子をばねで連結されたビーズから成るばねビーズモデルにより粗視化して表した。ビーズ直径は、PFPE 分子の主鎖の断面直径に合わせて 0.7 nm に、また潤滑剤分子 1 本あたりのビーズ数は、PFPE Zdol2000 の長さに合わせて 10 個に設定した。液体分子同士の分散相互作用(液液分散相互作用)としては、末端ビーズを含む全てのビーズに以下のレナード・ジョーンズ (Lennard-Jones: LJ) ポテンシャルを適用した。

$$U_{ll}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ll} \left[\left(\frac{\sigma_{ll}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ll}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad r_{ij} \leq r_{lc} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_{ll} ($= 2k_B T/3$, k_B : ボルツマン定数, T : 温度) はポテンシャルの強度, σ_{ll} ($= 0.7$ nm) はビーズ直径, r_{ij} は i 番目と j 番目のビーズ間距離, r_{lc} ($= 3.0\sigma_{ll}$) は相互作用のカットオフ距離である。極性相互作用としては、以下の遮蔽効果を考慮した静電ポテンシャル(短距離引力ポテンシャル)を PFPE の両末端ビーズに付与した⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

$$U_{pp}(r_{ij}) = -\frac{A_{pp}}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_{lc}} \right)^2 \right], \quad r_{ij} \leq r_{lc} \quad (2)$$

ここで A_{pp} は極性相互作用の強さを表すパラメータであり、文献(9)に基づき $A_{pp} = 4\epsilon_{ll}$ として分散相互作用の 4 倍に設定した。さらに、同一 PFPE 分子内の隣接するビーズ間の共有結合相互作用は以下の線形ばねのポテンシャルを用いて表した。

$$U_{bond}(r_{ij}) = -\frac{1}{2}k(r_{ij} - r_0)^2 \quad (3)$$

ここで、 r_0 ($= \sigma_{ll}$) は平衡時の結合距離, k は結合の強さである。物理的な実体をもたない結合部同士が交差することによって高分子同士が互いに通り抜けることを防ぐために、非結合相互作用より結合相互作用を十分強い値 ($k = 500\epsilon_{ll}$) に設定した。本研究では、ビーズ間の共有結合相互作用については、結合間の方向相関がないものと見なして、結合角およびねじれ角に関するポテンシャルを無視した。同様のモデルを用いて、磁気ディスク表面における単分子層潤滑膜の流動を計

Fig. 2 Dimension of PFPE Zdol2000

算し、潤滑剤分子の流動特性および存在形態については、実験と一致する計算結果が得られたため⁽¹¹⁾、結合角およびねじれ角のポテンシャルを無視したモデルを本研究に適用できると判断した。

固体表面は、磁気ディスク表面のカーボン保護膜を対象として、10層の炭素原子を単純格子状に配置した原子配置モデルを用いて表した。炭素原子と全てのビーズ間の分散相互作用（固液分散相互作用）としては、ビーズ間分散相互作用と同様にLJポテンシャルを用いた。

$$U_{ls}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ls} \left[\left(\frac{\sigma_{ls}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ls}}{r_{ij}} \right)^6 \right], r_{ij} \leq r_{lsc} \quad (4)$$

ここで、 σ_{ls} は炭素原子とビーズ間のファンデルワールス距離であり、ローレンツ-ベルテロ (Lorentz-Berthelot) 則に従って $\sigma_{ls} = (\sigma_{ll} + \sigma_{ss})/2 = 0.75\sigma_{ll}$ に設定した。なお、 σ_{ss}

($= 0.34 \text{ nm} \approx 0.5\sigma_{ll}$) は炭素原子のファンデルワールス直径である。また、 r_{ij} は i 番目のビーズと j 番目の炭素原子間距離、 r_{lsc} ($= 3.0\sigma_{ls} = 2.25\sigma_{ll}$) は固液相互作用のカットオフ距離である。液液相互作用の場合に比べて、固液相互作用の場合のカットオフ距離は、絶対寸法としては短くなっているが、一つのビーズに作用するポテンシャルの総計に対するカットオフ距離設定によって無視されるポテンシャルの総計の比は、両者で等しく、かつ小さいため、計算結果への影響は小さいと考えられる。また、 ϵ_{ls} は固液分散相互作用の強さを表す比例定数であり、シミュレーションで生成される単分子層潤滑膜の厚さが室温における単分子層 Zdol2000 潤滑膜の厚さの実験値 (2 nm) に一致するように、 $\epsilon_{ls} = 0.1\epsilon_{ll}$ を選定した。さらに、末端ビーズと固体分子間の極性相互作用（固液極性相互作用）は、紫外線非照射領域には式(5)を、紫外線照射領域には式(6)を適用した。

$$U_{ps}(r_{ij}) = -\frac{A_{ps}}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_{psc}} \right)^2 \right]^2, r_{ij} \leq r_{psc} \quad (5)$$

$$U_{ps-UV}(r_{ij}) = -\frac{A_{ps-UV}}{r_{ij}} \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_{psc}} \right)^2 \right]^2, r_{ij} \leq r_{psc} \quad (6)$$

ここで相互作用の強さについては、 $A_{ps} = 4\epsilon_{ls}$ 、 $A_{ps-UV} = \alpha A_{ps}$ (α : 紫外線強度係数) に設定した。ディスク表面に塗布されている PFPE 潤滑膜を用いた表面エネルギーの測定結果から、分散相互作用よりも極性相互作用のほうが紫外線照射によって顕著に増強される現象を確認しているため⁽⁶⁾⁽¹²⁾、ここでは紫外線照射による極性相互作用の変化のみに注目して、非照射領域の極性相互作用 U_{ps} に比較して照射領域の極性相互作用

U_{ps-UV} を大きく ($\alpha \geq 1$) 設定することにより、紫外線照射の効果をモデル化した。なお、ディスク表面に塗布されている潤滑膜に紫外線照射をすると、潤滑剤分子と固体表面の極性相互作用が増強されるだけでなく、潤滑剤分子の末端基同士の極性相互作用も増強される可能性が考えられる。しかし、紫外線非照射の場合を対象とした量子化学モデルに基づくアブイニシオ計算の結果によれば、潤滑剤末端基とディスク表面上の極性基との結合によるギブス自由エネルギーの減少量は潤滑剤末端基同士の結合によるギブス自由エネルギーの減少量の3-4倍になるため⁽¹³⁾、潤滑剤末端基とディスク表面上の極性基との結合が熱力学的に優勢といえる。そのため、ここでは紫外線照射による潤滑剤分子同士の相互作用の変化を無視して、固液相互作用の変化のみを考慮した。

高分子の移動は、全てのビーズが独立に変位するラウスモデルを採用し、以下のランジュバン方程式を解くことにより個々のビーズの運動を再現した⁽¹⁴⁾。

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla U_i - m\xi \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{W}_i(t) \quad (7)$$

ここで m はビーズの質量、 U_i は i 番目のビーズにおける全ての相互作用ポテンシャルの総和、 ξ はビーズの流動性を制御する摩擦係数、 $\mathbf{W}_i$ はビーズの不規則な熱運動を引き起こすランダム力であり、以下の白色雑音に従う。

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{W}_i(t) \rangle &= 0 \\ \langle \mathbf{W}_i(t) \cdot \mathbf{W}_j(t') \rangle &= 6k_B T m \xi \delta_{ij} \delta(t - t') \end{aligned} \quad (8)$$

ここで δ_{ij} はクロネッカーのデルタ、 $\delta(t-t')$ はディラックのデルタ関数、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。本研究では、潤滑剤分子の集合体が固体表面を液膜状態で被覆できるように、ビーズの熱運動の大きさを表すパラメータ $k_B T$ は $1.5\epsilon_{ll}$ 、摩擦係数 ξ は $0.5\tau^{-1}$ とした⁽⁹⁾⁽¹⁵⁾。ここで τ ($= \sigma_{ll}(m/\epsilon_{ll})^{1/2}$) は単位時間である。運動方程式を逐次的に積分する時間刻み Δt (1 step) は、系が発散しない条件として 0.001τ に設定した。本シミュレーションでは、 σ_{ll} 、 m 、 ϵ_{ll} をそれぞれ長さ、質量、エネルギーの単位量として無次元化して計算を行った。

2・2 計算系と計算手順 図1に示したように、計算領域は $22.4 \times 22.4 \times 19.6 \text{ nm}^3$ ($32\sigma_{ll} \times 32\sigma_{ll} \times 28\sigma_{ll}$) とした。領域の水平方向 (x と y 方向) には周期境界、上面に反射境界、下面には炭素原子 $160 \times 160 \times 10$ 個 ($= 22.4 \times 22.4 \times 1.4 \text{ nm}^3$) を配置した。

シミュレーションでは、まず 0-81,200 steps の間に 203 本の PFPE 分子を用いて、紫外線照射されていない固体表面上に潤滑膜を形成した。潤滑膜の形成法とし

では、分子堆積法を適用した。これは、高分子を一本ずつ固体表面に堆積させる方法で、まず一本の高分子を計算領域の上方 ($8\sigma_H \leq z \leq 10\sigma_H$ の領域) にランダムに配置し、つぎに鉛直下向き方向の初速度を与え、400 steps をかけて固体表面に堆積させる方法である。最初から 203 個の PFPE 分子を固体表面上に膜状に配置せず、このような膜形成行程を導入した理由は、PFPE 分子が密に絡まり合い、互いの運動を抑制し合うことによって、局所的に残留応力をもつ膜が形成されることを避けるためである。さらに、多数の PFPE 分子を同時に堆積させると、固体表面からの相互作用を受けて固体表面に付着する前に、PFPE 分子の極性末端基同士が引き付け合う凝集現象が発生するので、このような凝集現象を防ぐために、PFPE 分子を一本ずつ堆積させた。全ての高分子を紫外線照射なしの固体表面上に堆積した後、81,201~131,200 steps の間に潤滑膜の分布を安定化し、それから固体表面の中央部分において紫外線照射による固液極性相互作用の変化を与え、さらに 131,201~331,200 steps の間に PFPE 潤滑分子の挙動

を計算した。

2・3 表面解析法 潤滑膜の厚さ分布を定量的に評価するため、メッシュ走査法⁽⁶⁾を用いた。この方法では、まずシミュレーション領域を三次元メッシュに分割し、つぎに座標 (x, y) におけるメッシュの中で、潤滑剤ビーズを含むメッシュの z 座標値の最大値を位置 (x, y) における潤滑膜の厚さとする。ここではメッシュ一個の大きさを $0.1\sigma_H \times 0.1\sigma_H \times 0.1\sigma_H$ に設定した。また、メッシュ法を用いて取得した潤滑膜の厚さ分布を y 方向にわたって平均化し、二次元的な特性として x 方向における潤滑膜の厚さ分布を評価した。

3. 結果と考察

3・1 潤滑膜の厚さ分布 一例として、紫外線強度係数 $\alpha (=A_{ps-UV}/A_{ps})$ を 2 とした場合における潤滑膜分布のスナップショットを図 3 に示す。図(a)と(b)はそれぞれ紫外線照射直前、および紫外線照射後 200,000 steps 経過時 (平衡状態) の結果である。上の図は y 方向から見た側面図、下の図は固体表面を除いてから下部から見た底面図である。薄い色の球が主鎖ビーズ、濃い色の球が末端ビーズを表す。側面図から、照射前には潤滑膜が均一に分布しているのに対して、照射後には非照射領域より照射領域の膜厚が厚くなり、凹凸構造が形成されたことがわかる。また底面図から、末端ビーズは、紫外線照射前には固体表面におよそ一様に分布しているが、紫外線照射後には照射領域に密集していることがわかる。これは、非照射領域に比較して照射領域のほうが末端ビーズとの極性相互作用が強いために、末端ビーズが非照射領域から照射領域へ移動した結果と考えられる。さらに、主鎖ビーズも末端ビーズに追従して照射領域へ移動するため、非照射/照射領域において凹凸構造が形成されると解釈できる。

図 3 に示したスナップショットを対象として、メッシュ走査法を用いて求めた x 方向における潤滑膜の厚さ分布を図 4 に示す。紫外線照射直前には、潤滑膜が

Fig. 3 Side-view (top) and bottom-view (bottom) snapshots of equilibrium lubricant distribution

Fig. 4 Thickness profiles calculated with mesh scanning method

ほぼ均一に分布しており、その厚さが 2.23 nm であることがわかる。一方、紫外線照射後には、非照射領域の膜厚が 1.08 nm に減少し、それに対応して照射領域の膜厚が 2.80 nm に増加し、高低差 1.72 nm の凹凸分布となった。さらに、紫外線強度係数 α を 1.05, 1.3, 1.5 に変化させた場合も併せて、紫外線照射／非照射領域の膜厚、および両者の差である凹凸高さを図 5 に示す。なお、各領域の膜厚は、メッシュ走査法により求めた x 方向の潤滑膜の厚さ分布において、各領域の中央部 45 点の膜厚を平均して算出したものである。紫外線照射の強度、すなわち照射領域における固液極性相互作用の強度の増加に伴い、照射領域の膜厚は増加する一方、非照射領域の膜厚は減少し、その結果凹凸高さが単調に増加した。著者らは既報において⁽¹⁷⁾、線幅 100 μm の縞状パターンを介して、磁気ディスク表面に塗布した厚さ 2.0 nm の潤滑膜に紫外線照射し、膜厚分布の変化を実測した結果、紫外線照射前に均一に分布していた潤滑膜は、紫外線照射後に非照射領域より照射領域の膜厚が厚くなり、高さ約 0.2 nm の凹凸構造を形成したことを確認した。既報の実験結果と本シミュレーション結果を比較すると、図 5 に示した凹凸高さは実験結果より大きくなっているが、凹凸構造が形成される点においては一致している。なお、紫外線強度係数 α を変化させることにより凹凸高さを調整可能であるが、紫外線照射の線幅はシミュレーション（線幅：11.2 nm）と実験（同：100 μm ）では約 4 桁も異なるため、凹凸高さについてシミュレーション結果と実験結果を定量的に比較することは、かならずしも妥当とはいえない。しかし、シミュレーション結果は実験結果と定性的に一致しているため、本シミュレーション手法に

Fig. 5 Lubricant thicknesses on UV-irradiated and non-UV-irradiated areas and their difference (pattern height) as a function of irradiation strength ($\alpha = A_{PS-UV} / A_{PS}$)

より傾向を予測できること、また表面エネルギーの実験⁽⁶⁾⁽¹²⁾からも示唆されている紫外線照射による固液極性相互作用の増強が凹凸形成の支配要因であることがいえる。

3・2 潤滑膜の内部構造 実験で観測が困難な潤滑膜の内部構造を解析するために、PFPE のビーズ数密度分布および分子回転半径を計算した。なお、紫外線照射効果の観測を容易にするため、以降の解析は紫外線強度係数 α を 2 に設定した場合を対象とした。固体基板の最表面を $z=0$ の基準面として、位置 z における主鎖ビーズの数密度 ρ_{backbone} および極性末端ビーズの数密度 ρ_{end} を以下のように定義した。

$$\rho_{\text{backbone}}(z) = \frac{N_{\text{backbone}}(z)}{\Delta V} \quad (9)$$

$$\rho_{\text{end}}(z) = \frac{N_{\text{end}}(z)}{\Delta V} \quad (10)$$

$N_{\text{backbone}}(z)$ と $N_{\text{end}}(z)$ はそれぞれ位置 z を中心とした $\pm 0.025\sigma_H$ の領域に含まれる主鎖ビーズと極性末端ビーズの数である。 ΔV は計数領域の体積であり、紫外線照射前では $\Delta V = 32\sigma_H \times 32\sigma_H \times 0.05\sigma_H$ 、紫外線照射後では非照射領域と照射領域と個別に計数するため、 $\Delta V = 16\sigma_H \times 32\sigma_H \times 0.05\sigma_H$ となる。固体表面からの距離に対する主鎖ビーズと極性末端ビーズの数密度分布の結果を図 6 と 7 に示す。図 6 は照射直前の結果、図 7 は照射後の平衡状態における結果である。照射後については、非照射領域と照射領域における結果をそれぞれ図 7(a) と (b) に示した。紫外線照射直前の場合には、 $z = 0.5\sigma_H$ ($=0.35$ nm) で末端ビーズの数密度のピーク、また $z = 0.5\sigma_H$, $1.5\sigma_H$ ($=0.35, 1.05$ nm) の近傍で主鎖ビーズの数密度のピークが観測される。これは、末端ビーズが固体表面と接して一層のみ分布していること、すなわち潤滑膜が単分子層であること、また主鎖ビーズが膜厚方向においてビーズ直径 σ_H の周期で層状配列していることを示す。図 7 に示した紫外線照射後の場合には、非照射領域における末端ビーズおよび主鎖ビーズの数密度が減少し、またその減少分だけ照射領域における末端ビーズおよび主鎖ビーズの数密度が増加し、紫外線照射により、非照射領域から照射領域への分子流動が生じたことを示している。しかし、非照射／照射領域のいずれにおいても、末端ビーズ数密度のピーク数は照射前と同様に一つのみとなっている。これは、紫外線照射により PFPE 分子は非照射領域から照射領域へ流動したのにもかかわらず、潤滑膜の単分子層構造はそのまま維持されたことを示している。また、図 6 と 7 に示した主鎖ビーズの数密度分布を比較すれば、紫外線照射により、一層目の主鎖ビーズの数密度は非

照射領域では増加した一方、照射領域では減少したことがわかる。これは、非照射領域では、潤滑剤分子の主鎖が固体表面に寝そべっていることに対して、照射領域では、潤滑剤分子の主鎖が固体表面を立っていることを示している。すなわち、本シミュレーションにおいては、非照射領域から流動してきた分子が照射領域において積層するのでなく、分子流動に伴い分子の存在形態が、照射側はより稠密な形態へ、非照射側はより疎散な形態へ変化し、それに起因して凹凸構造が形成されることが考えられる。

そこで、存在形態を評価するため、以下の式を用い

Fig. 6 Number density of beads as a function of distance from solid surface before UV irradiation

(a) In non-UV-irradiated area

(b) In UV-irradiated area

Fig. 7 Number density of beads as a function of distance from solid surface after UV irradiation

て個々の分子の水平方向 (x, y 方向) および鉛直方向 (z 方向) の二乗回転半径を算出した。

$$R_{xy}^2 = \frac{1}{2} (R_{gx}^2 + R_{gy}^2) = \frac{1}{2N_b} \sum_{i=1}^{N_b} [(x_i - x_g)^2 + (y_i - y_g)^2] \quad (11)$$

$$R_{gz}^2 = \frac{1}{N_b} \sum_{i=1}^{N_b} (z_i - z_g)^2 \quad (12)$$

ここで、 N_b ($=10$) は高分子一本あたりのビーズ数、 (x_g, y_g, z_g) は高分子の重心の位置座標、 (x_i, y_i, z_i) は高分子のうち i 番目のビーズの位置座標である。水平方向と鉛直方向の二乗回転半径の割合 R_{xy}^2/R_{gz}^2 は分子の存在形態を表しており、真球状高分子の場合に $R_{xy}^2/R_{gz}^2 = 1$ 、膜厚方向に立ち上がっている高分子の場合に

Fig. 8 Histogram of R_{xy}^2/R_{gz}^2 before UV irradiation

(a) In non-UV-irradiated area

(b) In UV-irradiated area

Fig. 9 Histogram of R_{xy}^2/R_{gz}^2 after UV irradiation

$R_{gy}^2/R_{gz}^2 < 1$, 面内方向に寝そべっている高分子の場合に $R_{gy}^2/R_{gz}^2 > 1$ となる. 紫外線照射前後について, R_{gy}^2/R_{gz}^2 値のヒストグラムをそれぞれ図 8 と 9 に示す. 図 8 は紫外線照射直前において固体基板の中央領域 (紫外線照射後の照射領域に対応する部分) の高分子を用いて算出した結果, 図 9 は紫外線照射後の平衡状態において非照射領域と照射領域を分けて算出した結果である. なお, 非照射領域の結果を示した図 9(a) の横軸は, 照射領域の結果を示した図 9(b) より約 300 倍に拡大されていることに注意されたい. R_{gy}^2/R_{gz}^2 の平均値を比較すると, 紫外線照射前は 1.5 であったのに対して, 紫外線照射後では, 非照射領域は 282.7, 照射領域は 0.8 となった. これにより, 紫外線照射後に, 非照射領域では分子数の減少に伴い分子がほぼフラットの状態で固体表面に寝そべっていること, また照射領域では分子数の増加に伴い分子が膜厚方向に立ち上がるようになったことが確認できた. なお, 分子数の増加とともに PFPE 高分子は主鎖がディスク表面を立つように存在することは, 従来の実験結果からも示唆されている⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾.

4. まとめ

固体表面に塗布されている単分子層 PFPE 潤滑膜にマスクを介して紫外線照射をする場合について, 潤滑膜の分布を粗視化分子動力学法を用いて再現した. 得られた結果を要約すると以下のとおりである.

(1) 紫外線照射の効果を固体表面と潤滑剤分子末端基の極性相互作用を増強させることによりモデル化し, 相互作用の変化と潤滑膜の分布との関係性を評価できる粗視化分子動力学シミュレーション法を開発した.

(2) 実験結果と同様に, シミュレーション結果においても, 均一に分布していた潤滑膜は, 局所的紫外線照射により, 非照射領域の膜厚が減少するとともに, 照射領域の膜厚が増加し, 照射パターンに対応する凹凸構造が形成された.

(3) 紫外線照射強度, すなわち照射領域における固液間極性相互作用の増強とともに, 照射/非照射領域の膜厚差 (凹凸の高さ) が増大することを明らかにした.

(4) 潤滑剤分子の数密度分布を解析した結果, 局所的紫外線照射により, 非照射領域から照射領域への分子流動が生起されるが, 照射領域においても潤滑剤分子が積層せず, 単分子層構造はそのまま維持されることを明らかにした.

(5) 潤滑剤分子回転半径の解析により, 紫外線照射後に, 非照射領域では分子数の減少に伴い分子がほぼフラットの状態で固体表面に寝そべっていること, また

照射領域では分子数の増加に伴い分子が膜厚方向に立ち上がるようになったことを明らかにした.

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), 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) Wood, R., The Feasibility of Magnetic Recording at 1 Terabit per Square Inch, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 36 (2000), pp. 36-42.
- (2) Mate, C.M., Dai Q., Payne, R.N., Knigge B.E. and Baumgart P., 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.
- (3) Wood, R., Future Hard Disk Drive Systems, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 321 (2009), pp. 555-561.
- (4) Zhang, H., Mitsuya, Y., Fukuoka, N. and Fukuzawa, K., Spreading Characteristics of Monolayer Lubricant Films on Surfaces with Lube Textures, *Transaction of the ASME, Journal of Tribology*, Vol. 127 (2005), pp. 164-170.
- (5) 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.
- (6) Zhang, H., Mitsuya, Y., Imamura, M., Fukuoka, N. and Fukuzawa, K., Effect of Ultraviolet Irradiation on the Interactions between Perfluoropolyether Lubricant and Magnetic Disk Surfaces, *Tribology Letters*, Vol. 20 (2006), pp. 191-199.
- (7) Zhang, H., Mitsuya, Y., Fukuoka, N., Imamura, M. and Fukuzawa, K., 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.
- (8) Kudo, Y., Zhang, H., Itoh, S. and Fukuzawa, K., Effect of UV Irradiation on Depletion and Replenishment of Molecularly Thin Liquid Lubricant Films on Magnetic Disk Surfaces, *Proceedings of the Conference on Information, Intelligence and Precision Equipment (IIP2008)*, No. 08-03 (2008-3), pp. 130-132.
- (9) Ogata, S., Mitsuya, Y., Zhang, H. and Fukuzawa, K., Molecular Dynamics Simulation for Analysis of Surface Morphology of Lubricant Films With Functional End Groups, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 41 (2005), pp. 3013-3015.
- (10) Khalatur, P.G., Khokhlov, A.R. and Mologin, D.A., Simulation of Self-Associating Polymer Systems. I. Shear-Induced Structural Changes, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 109 (1998), pp. 9602-9613.
- (11) Tagaya, Y., Fukuzawa, K., Zhang, H. and Mitsuya, Y., Evaluation of Spreading Characteristics of Monolayer Lubricant Films on Magnetic Disks Using Molecular Dynamics Simulation, *IEEE*

- Transactions on Magnetics*, Vol. 43 (2007), pp. 2229-2231.
- (12) Zhang, H., Mitsuya, Y., Kudo, Y. and Fukuzawa, K., Effects of Ultraviolet Irradiation on Molecularly Thin Lubricant Films Coated on Magnetic Disk Surfaces (Influence of End Group Functionality), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series C*, Vol. 74 (2008), pp. 970-977.
- (13) Waltman, R.J., Tyndall, G.W. and Pacansky, J., Computer-Modeling Study of the Interactions of Zdol with Amorphous Carbon Surfaces, *Langmuir*, Vol. 15 (1999), pp. 6470-6483.
- (14) Grest, G.S. and Kremer, K., Molecular Dynamics Simulation for Polymers in the Presence of a Heat Bath, *Physical Review A*, Vol. 33 (1986), pp. 3628-3631.
- (15) Kremer, K. and Grest, G.S., Dynamics of Entangled Linear Polymer Melts: A Molecular-Dynamics Simulation, *Journal of Chemical Physics*, Vol. 92 (1990), pp. 5057-5086.
- (16) Tagaya, Y., Mitsuya, Y., Zhang, H. and Fukuzawa, K., Molecular Dynamics Simulation for Analysis of Surface Morphology of Tri-Functional Lubricant Films, *Proceedings of Asia-Pacific Magnetic Recording Conference (APMRC) 2006*, pp. DR-12-01-02.
- (17) Zhang, H., Fukuoka, N., Imamura, M., Fukuzawa, K. and Mitsuya, Y., Texture Formation on Monolayer Lubricant Films Coated over Magnetic Disk Surfaces, *Proceedings of JAST Tribology Conference Tokyo*, (2005), pp. 415-416.
- (18) Karis, T.E., Water Adsorption on Thin Film Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 225 (2000), pp. 196-203.
- (19) Fukuzawa, K., Itoh, S., Suzuki, K., Kawai, Y., Zhang, H. and Mitsuya, Y., Conformation and Motion of Monolayer Lubricant Molecule on Magnetic Disks, *IEEE Transactions on Magnetics*, Vol. 41 (2005), pp. 3034-3036.