

第2章 AFM を用いた潤滑膜観察結果に基づく吸着モデルの提案

2-1 本章の目的

本章では、単分子層から数分子層で潤滑膜が保護膜を被覆するときの吸着モデルを提案する。このために、サブミクロン以下の分解能で、潤滑膜の被覆状態を観察できる新たな観察手法を開発した。

2-2 節で、フッ素コーティング被膜を形成した探針を用いて、潤滑膜を AFM で観察する手法を示す。フッ素コーティング被膜を形成した探針は潤滑膜と探針との間のメニスカス力を低減できるため、潤滑膜の表面を観察することが可能となる。この AFM 観察の長所は、FTIR、ESCA などの分析手法に比べて空間分解能が高いので、ナノメートルオーダーで潤滑膜の表面被覆率を観察できることである。この手法により、潤滑膜の層構造、表面被覆率などの潤滑剤分子の被覆状態を観察する。

次に、潤滑溶液中の潤滑剤濃度をパラメータとして磁気ディスクに潤滑剤をディップ塗布し、潤滑膜厚の異なる磁気ディスクの潤滑膜を AFM 観察した結果を示す。ここで用いる潤滑膜厚は測定エリア内の潤滑膜の体積を測定面積で除して得られる平均的膜厚である。それに対し、潤滑剤の厚みを潤滑膜の分子膜厚と定義し、ESCA や FTIR で求めた潤滑膜厚とは区別する。AFM の観察結果から潤滑溶液中の潤滑剤濃度と表面被覆率との関係、潤滑膜厚と表面被覆率との関係、リンス後の固定潤滑膜の吸着状態、を明らかにして、吸着モデルを提案する。また、種類の異なる潤滑剤を塗布した磁気ディスクの潤滑膜を AFM 観察した結果と吸着モデルを対比させて、その妥当性を検証する。

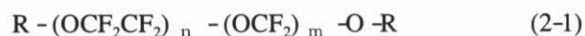
2-2 AFM を用いた潤滑膜観察手法の開発

2-2-1 AFM を用いた潤滑膜観察手法

潤滑膜観察に用いたフッ素コーティング被膜を形成した探針は、次のように作成した。まず、市販のフッ素コーティング剤溶液（住友 3M 社製フロラード FC722）を単結晶 Si の探針をディップ塗布した。このフッ素コーティング剤はカタログ値によると $1\mu\text{m}$ の厚さのとき、 $12 \times 10^{-3} \text{N/m}$ と非常に低い表面エネルギー面を作ることが可能である。ディップ塗布した後に、探針を 150°C で 1 時間加熱処理した。さらにフッ化炭素溶媒（住友 3M 社製フロリナート）にて探針をリンスして、不用なフッ素コーティング剤を取り去った。このようにして作成した探針の表面の状態を SEM で観察した。観察結果を図 2-1 に示す。フッ素コーティング被膜を形成しても、探針表面の粗さが変化して

いないことが確認できた。また、探針先端の拡大像から、探針の先端曲率半径が約 15 nm であることを確認した。

磁気ディスクは、ガラス基板上に下地膜、磁性膜、保護膜の順に DC マグネトロンスパッタ法により成膜し、その後で PFPE 潤滑剤をディップ塗布したものを用いた。保護膜は、膜厚 10nm の窒素添加カーボン保護膜である。PFPE 潤滑剤は、アルコール基を両末端に持つ直鎖状ポリマ（アウジモント社製 Fomblin Z-DOL）であり、式(2-1)の構造を持つ。



ここで、 $R=CF_2CH_2OH$ である。潤滑剤の表面張力は約 $24 \times 10^{-3} N/m$ であり、平均分子量が、2000、4000 の 2 種類の潤滑剤を用いた。これらを含めて、本研究で用いた潤滑剤を表 2-1 に示す。

潤滑剤をディップ塗布した後に、潤滑膜の塗布むらを均一化するために、磁気ディスクを $80^\circ C$ で 2 時間加熱処理した。また、ディップする潤滑剤溶液の濃度を変化させて、潤滑膜厚を変化させた。潤滑膜厚は、FTIR を用いて測定した。

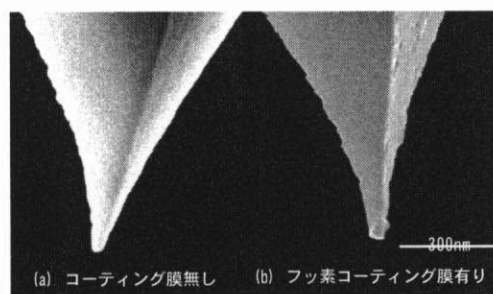
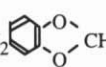


図2-1. フッ素コーティングした探針の表面SEM写真

表2-1. 各種潤滑剤の構造

潤滑剤	末端官能基構造	分子量	活性化熱 Q^* (kJ/mol) (*)
Z-DOL	$-CH_2-OH_2$	2000 3000 4000	(32) (32.5) (33)
AM2001	$-CH_2O-CH_2$  $-CH$	2000	
Z-DOLT-X	$-CH_2-(O-CH_2CH_2)_n-OH$	3000	(35)
Z-Tetraol	$-CH_2CH_2-OH$ OH	2000	

主鎖： $-CF_2(OCF_2CF_2)_m(OCF_2)_n-CF_2-$ (*) 参考文献No.98から算出
潤滑剤は全てアウジモント社製のFomblinシリーズである。

AFM で観察する前に、バネ定数 0.39N/m、先端局率半径 15nm の探針で、フォースカーブを測定する。フォースカーブは、探針を試料表面に押し込み、次に引き離す際に探針に作用する引力・斥力を、バネである探針の変形量によって測定するものである。これをフッ素コーティング被膜の無い探針と有る探針で行い、その有無で、潤滑膜と探針間のメナスカス力に起因する引力がどの程度変化するかを調査した。また、磁気ディスク表面の潤滑膜の吸着状態を次のタッピングモードで観察した。タッピングモードとは、測定試料表面を傷つけないために探針を数 100Hz で上下振動させながら試料表面を走査する測定モードである。磁気ディスクおよび AFM 測定条件の詳細を表 2-2 に示す。

表-2. サンプルディスクの構成と AFM 測定条件

サンプルディスクの構成	
基板	: 2.5 インチガラス基板
下地膜厚	: 65 nm
磁性膜厚	: 15 nm
カーボン保護膜	: 12 nm
(窒素添加カーボン膜)	
AFM 測定条件	
測定モード	: タッピングモード
探針仕様	
材質	: 単結晶 Si
	(フッ素コーティング有/無)
先端曲率半径	: 約 15 nm
ヤング率	: 0.39N/m

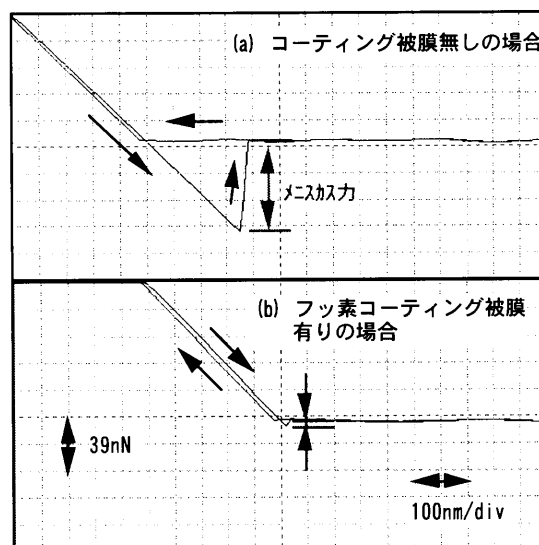


図2-2. フッ素コーティング被膜を形成した探針でのフォースカーブ測定結果

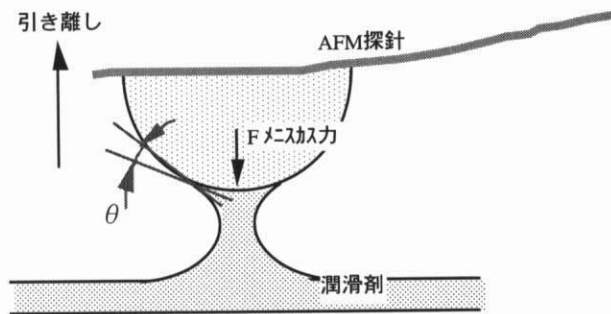


図2-3. AFM探針と潤滑剤との間のメニスカス

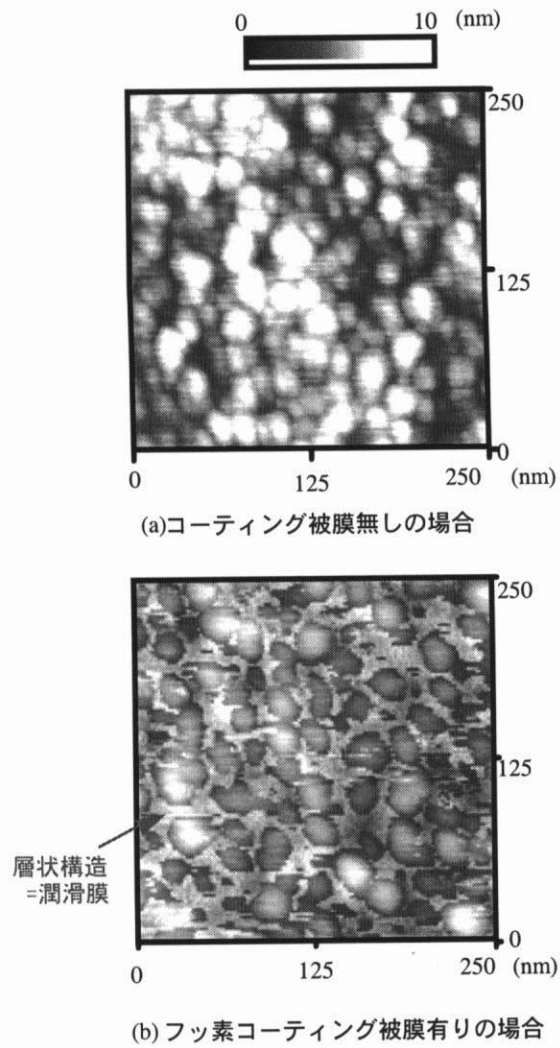


図2-4. フッ素コーティング被膜を形成した探針を用いて測定したAFM像

2-2-2 潤滑膜観察結果

前節で述べたフッ素コーティング被膜の無い探針と有る探針を用いて、潤滑膜厚が1.1nmの磁気ディスクのフォースカーブを測定した結果を図2-2に示す。フッ素コーティング被膜が無い場合、探針をディスク表面から引き離す時のメニスカス力が、約70nNだったのに対し、フッ素コーティング被膜が有る探針の場合、それが約9nNと大きく減少している。この理由として、図2-3に示すように、フッ素コーティング被膜が有る探針の場合、探針と潤滑剤との接触角 θ が大きくなりメニスカス力が小さくなったためと考えられる^(46,48)。

このように、フッ素コーティング被膜を形成するとメニスカス力は小さくなり、その結果、探針のタッピング動作がなめらかになるので、潤滑膜の表面の走査に適すると考えられる。

次に、0.8 nmの潤滑膜厚の磁気ディスク表面を、フッ素コーティング被膜の無い探針と有る探針で観察した。その結果を図2-4に示す。フッ素コーティング被膜の無い探針を用いて測定した磁気ディスクの表面形状は、3~5nmの下地膜と磁性膜で形成されるグレイン形状を反映した凹凸を示している^(1,70)。一方、フッ素コーティング被膜の有る探針で測定した場合、明らかに異なった表面形状が観察される。すなわち、グレイン形状を反映した凹凸の凹部に、層状の別の構造が観察される。

次に、潤滑膜厚を0、1.1、1.7、2.9nmと変化させて、それぞれの形状を測定した。結果を図2-5に示す。潤滑膜厚が0nmの場合には層状構造は観察されない。潤滑膜厚が1.1nm、1.7nmの場合には図2-4で示した凹部に観察される層状構造は全面を覆っていないが、膜厚とともに層状構造の面積が増加して、2.9nmの潤滑膜厚では全面を覆ったように観察される。この層状の部分の面積が増加することから、これが潤滑膜である可能性が考えられる。

凹部に観察されるものが、潤滑膜であることを確認するため、AFMの異なる探針走査モードで磁気ディスク表面を走査し、AFM像の比較を試みた。AFMの探針走査モードには、タッピングモードとコンタクトモードがある。タッピングモードは、探針を上下に振動させ表面との接触を検知しつつ走査するが、コンタクトモードの場合には、保護膜表面を連続的になぞって走査する。そのため、コンタクトモードの走査時には、一般的に試料表面に大きな荷重がかけられることとなる。

このタッピングモードとコンタクトモードの2つの走査モードで、潤滑膜厚1.7nmの磁気ディスクの同一部分をフッ素コーティング被膜を有する探針を用いて測定し、その断面形状を比較した。その結果を図2-6に示す。図2-6では、同じ断面で切断した断面形状を重ね合わせて示した。タッピングモードの像とコンタクトモードの像では明らかに断面形状が異なっている。コンタクトモードでは、グレイン構造を反映した凹凸しか観察されない。一方、タッピングモードでは、その凹部に潤滑膜と考えられる厚みをもつ段差が観察される。コンタクトモードでは探針に

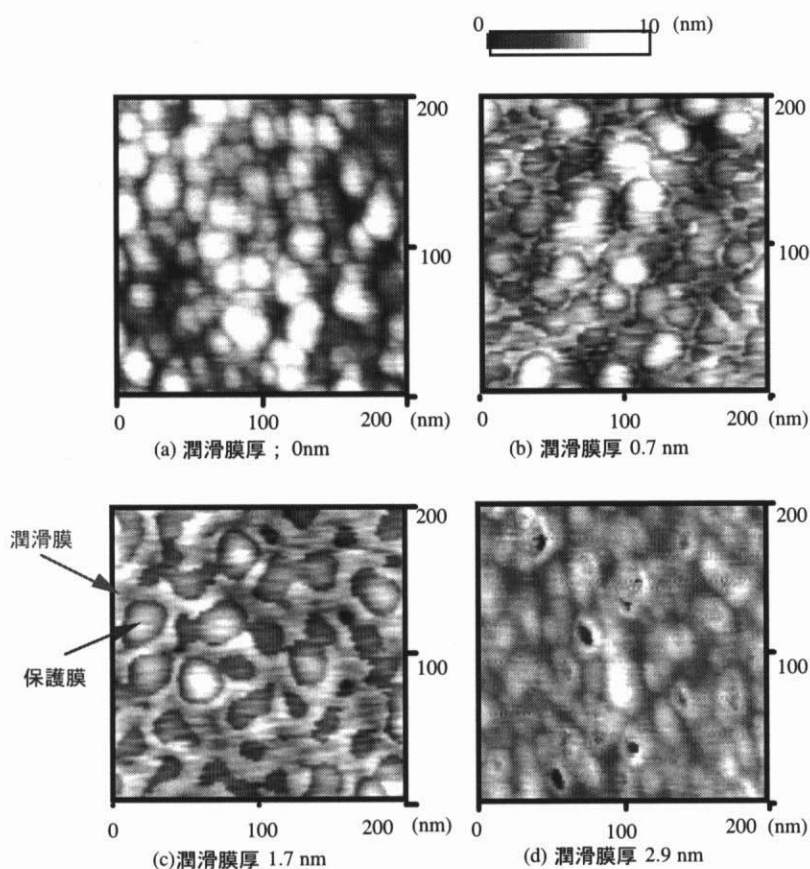


図2-5. 潤滑膜厚の異なる磁気ディスク表面のAFM像

押しのけて保護膜の表面を探針がなぞるが、タッピングモードでは探針に加える荷重が小さいため、潤滑膜の表面をなぞっていると考えた。

図 2-5 と図 2-6 の結果から、潤滑剤は保護膜表面の凹部に吸着し、潤滑膜厚の増加に伴い、保護膜表面を被覆していくと考えられる。

さらに、図 2-6 の断面形状の保護膜の凸部近傍に観察される、ステップ構造に注目する。その段差（ステップ段差と定義する）を、平均分子量が、2000、4000 の潤滑剤を塗布した磁気ディスクについて測定し、その結果を図 2-7 で示す。平均分子回転直径（平均分子回転半径の 2 倍 $\equiv 2R_g$ ）の計算値⁽⁵⁴⁾と比較する。図 2-7 に示したように、AFM で測定したステップ段差と平均分子回転直径とは、ほぼ一致している。また、潤滑膜厚が 0.7、1.7nm の試料についてもこのステップ段差を測定し、平均分子回転直径と比較したところ、同じ値として測定された。

この結果は、潤滑溶液中で潤滑剤分子が、平均回転分子直径の球状のランダムコイルと呼ばれる分子形態で存在しており⁽¹⁰⁷⁾、ディップ塗布される際に球状の分子形態を保ったまま磁気ディスク上に塗布されるためと推定される。このことから、AFM で観察されるステップ段差は、潤滑膜の分子膜厚であると考えた。

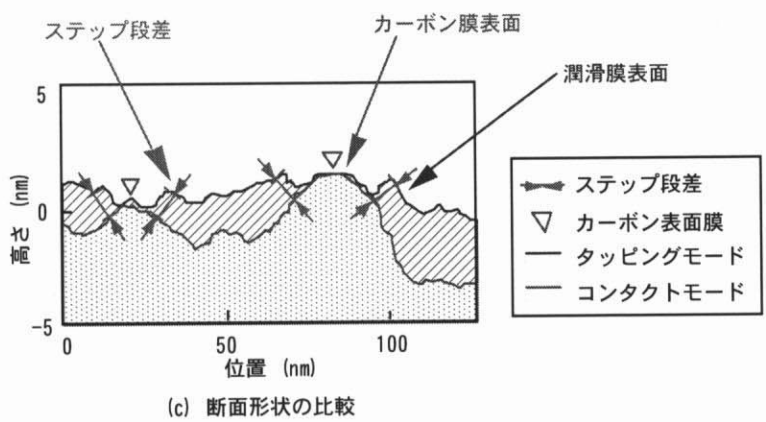
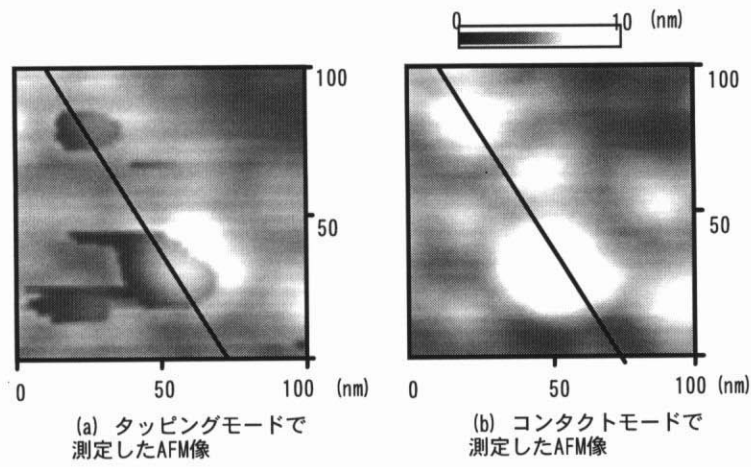


図2-6. タッピングモードとコンタクトモードで測定したAFM像と断面曲線の比較

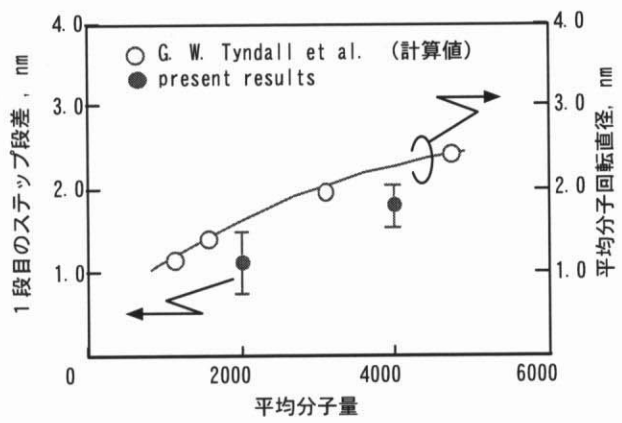


図2-7. 分子量の異なる潤滑膜のステップ段差

2-2-3 AFM を用いた潤滑膜観察のまとめ

図 2-5～2-7 に示した磁気ディスク表面の AFM 観察結果をまとめると以下の通りである。

- (1)潤滑剤を塗布した磁気ディスクでのみ層状構造が観察できる。
- (2)潤滑膜厚が増加すると層状構造の面積（表面被覆率）が増加する。
- (3)探針の荷重が小さいタッピングモードでのみ層状構造が観察される。
- (4)表面粗さの凸部は探針の荷重に関係なく観察され、凸部の回りには層状構造を持つステップ段差が観察される。
- (5)ステップ段差は潤滑剤の平均分子量が増加すると増加する。
- (6)ステップ段差は潤滑剤分子がランダムコイル形態をとったときの平均分子回転直径にほぼ等しいことから、潤滑膜の分子膜厚と考えられる。

以上の結果から、フッ素コーティング被膜を形成した探針を用いて磁気ディスク表面を AFM で測定したときに観察される層状構造は、潤滑膜であると考えられる。つまり、探針にフッ素コーティング被膜を形成することにより、潤滑膜と探針との間のメニスカス力が低減し、潤滑膜の表面形状を AFM 観察することが可能となったといえる。

2-3 吸着モデルの提案と検証

フッ素コーティング被膜が有る探針で潤滑膜を AFM 観察すると、潤滑膜の表面被覆率を測定できることが判った。そこで、AFM 観察から得た表面被覆率・ステップ段差・固定潤滑膜の被覆状態と、潤滑剤溶液中の潤滑剤濃度との関係を調べて、吸着モデルを検証する。ここで、改めて表面被覆率を保護膜表面の面積に対する潤滑膜の面積の比率と定義する。表面被覆率が 1 となると潤滑膜が保護膜表面を完全に被覆する。また、表面被覆率が 1 以上 2 未満の場合は、潤滑膜が保護膜表面を完全に被覆した後、1 層目の潤滑膜の上に 2 層目の潤滑膜が存在することを意味する。

2-3-1 潤滑膜被覆状態の観察結果

実験に用いた磁気ディスクは 2-2 節で述べた磁気ディスクと同種類であり、潤滑剤は平均分子量 2000 の Fomblin Z-DOL である。潤滑溶液中の潤滑剤濃度を変化させて潤滑膜厚を変化させた。潤滑剤塗布後、磁気ディスクは 80℃、0.5h の熱処理をした。固定潤滑膜の膜厚を調べるときは、ハイドロフルオロエーテル溶媒（住友 3M 社製 HFE7100）で磁気ディスクをリンスし、モバイル潤滑膜を除いた。以後、単に潤滑膜厚とした場合は固定潤滑膜厚とモバイル潤滑膜厚の和であるトータルの潤滑膜厚を指すものとする。

図 2-8 に、潤滑溶液の潤滑剤濃度と、FTIR で測定した潤滑膜厚との関係を示す。また、各濃度で作成した磁気ディスクの固定潤滑膜厚との関係も示す。固定潤滑膜はリンスしても磁気ディスク上に残っていることから、モバイル潤滑膜の吸着エネルギーよりも固定潤滑膜の吸着エネルギーが大きいことは明らかである。また、潤滑膜厚は潤滑剤濃度とともに単調に増加しており、固定潤滑膜厚は、潤滑剤濃度が 0.15wt% 以上で飽和傾向にある。

次に、潤滑膜の被覆状態を評価する 1 つの手法である接触角測定を行った。これらの磁気ディスクの表面に滴下した水の接触角を測定した結果を図 2-9 に示す。接触角は潤滑膜厚が 1.5nm 以上で飽和傾向にあるが、潤滑膜厚が 1.5nm 以上で潤滑膜の表面被覆率が 1 以上となるため、接触角が飽和傾向を示すと推定される。そこで、2-2 節で詳述したフッ素コーティング被膜を形成した探針を用いて、潤滑膜厚の異なる磁気ディスクを AFM 観察し、潤滑膜厚と潤滑膜の表面被覆率との関係を調査した。その結果を図 2-10 に示す。潤滑膜厚が約 1.5nm 以上で表面被覆率は 0.9 以上であり、飽和傾向となっている。また、固定潤滑膜の表面被覆率の潤滑膜厚依存性はリンス前の潤滑膜の表面被覆率の潤滑膜厚依存性にほとんど等しい。図 2-9 と図 2-10 の結果から、潤滑膜厚が 1.5nm になると潤滑膜が保護膜表面をほぼ覆いつくし表面被覆率がおよそ 1 となって接触角の潤滑膜厚依存性が飽和傾向になると考えられる。

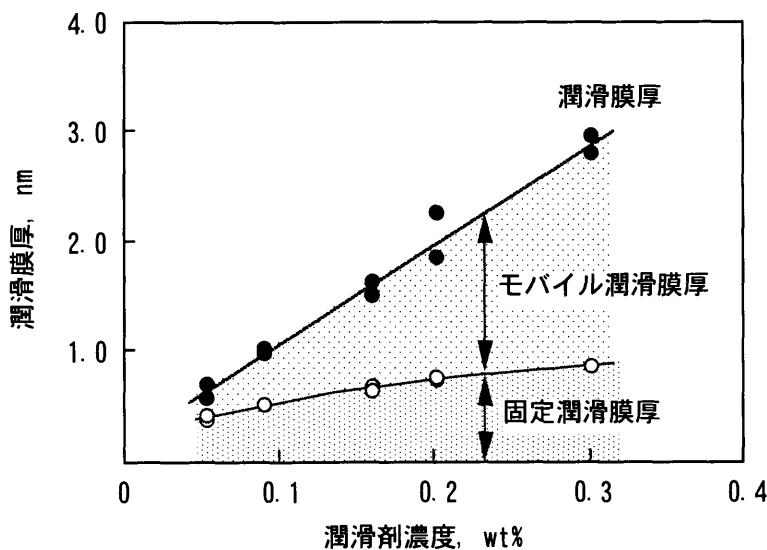


図2-8. 潤滑膜厚と固定潤滑膜厚の潤滑剤濃度依存性

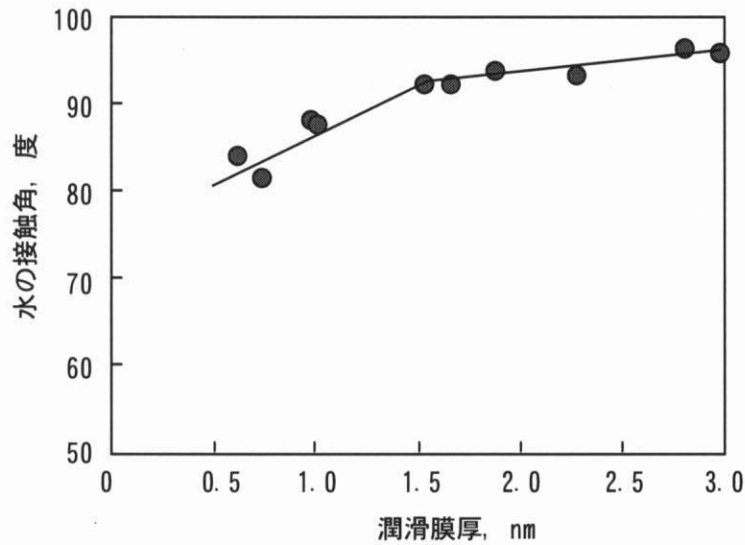


図2-9. 水の接触角の潤滑膜厚依存性

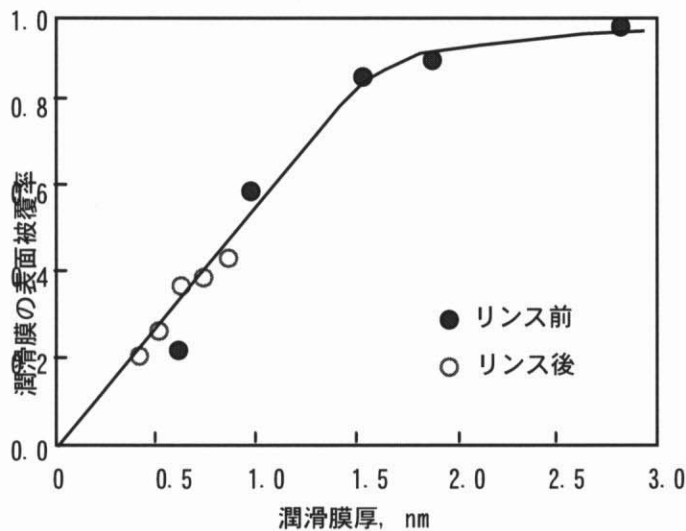


図2-10. 潤滑膜の表面被覆率の潤滑膜厚依存性

また、潤滑膜の表面被覆率は潤滑膜厚の増加にともない直線的に増加すること、潤滑膜の表面エネルギーは保護膜の表面エネルギーより小さいことを考慮すると、潤滑膜は表面被覆率が1になるまでは部分的に2層となっていないと考えられる。

次に、保護膜上での固定潤滑膜の被覆場所を調査するため、AFMを用いて磁気ディスクのリンス前とリンス後の潤滑膜を観察した。図2-11に、潤滑膜厚1.7nmの磁気ディスクのリンス前とリンス後の潤滑膜のAFM観察像を示す。リンス前の潤滑膜の表面被覆率は大きいですが、リンス後は潤滑膜の表面被覆率は大きく低下している。

後者の潤滑膜はグレイン形状の凹部に存在していることから、固定潤滑膜はグレイン形状の凹部に選択的に吸着していると考えられる。固定潤滑膜の吸着エネルギーが大きい理由は、潤滑剤分子と保護膜の凹部との化学的な作用が大きいためと考えられるが、その化学的作用が何に起因するかは不明である。

また、モバイル潤滑膜は固定潤滑膜の回りに吸着して表面被覆率を増加させると考えられる。すなわち、固定潤滑膜はグレイン形状の凹部に選択的に吸着し、潤滑膜厚の増加にともなってモバイル潤滑膜が表面被覆率を増加させるように（つまり、固定潤滑膜の回りに）、吸着するということが、図 2-10、2-11 で解った。

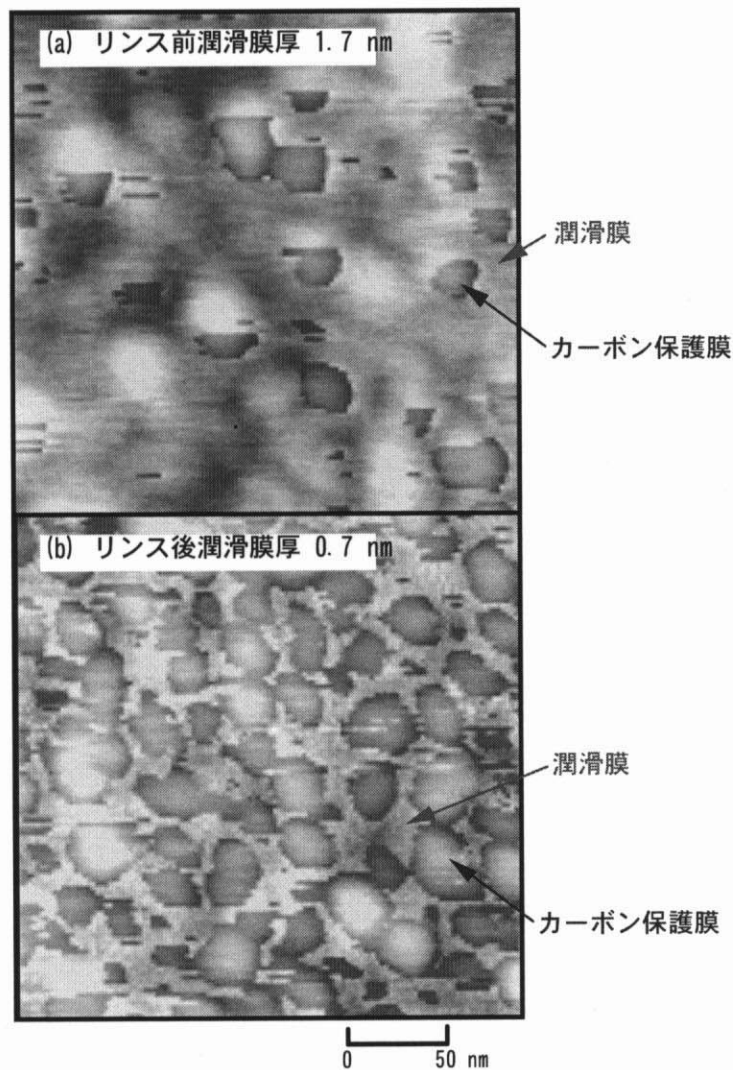


図2-11. リンス前後の磁気ディスク表面のAFM像

潤滑膜厚が2.9nm と厚い場合は、図 2-12 に示したような潤滑膜が2層になっている像も観察された。図 2-12 では、グレインの凹部に第1層と第2層の2層構造が観察される。これは、潤滑膜厚が厚く表面被覆率が1より大きいため、潤滑膜が2層になって吸着しているからと考えた。

また、AFM で測定した潤滑膜の第1層の分子膜厚と FTIR で測定した潤滑膜厚との関係を図 2-13 に示す。第1層の分子膜厚は FTIR で測定した潤滑膜厚に依存せず、ほぼ1.2nm の値となっている。平均分子量 2000 の Z-DOL の平均分子回転半径は文献値によると約 1.5nm であり、第1層の潤滑膜の分子膜厚に近い値である。この結果から、第1層の潤滑膜は潤滑剤分子がランダムコイル状で保護膜に吸着しており、潤滑膜厚が変化しても潤滑剤分子のランダムコイル形態は変化しないと考えた。

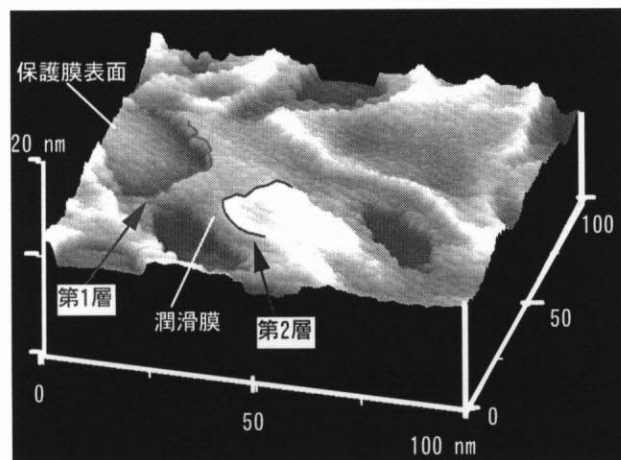


図2-12. 潤滑膜の2層構造を示すAFM像（潤滑膜厚2.9nm）

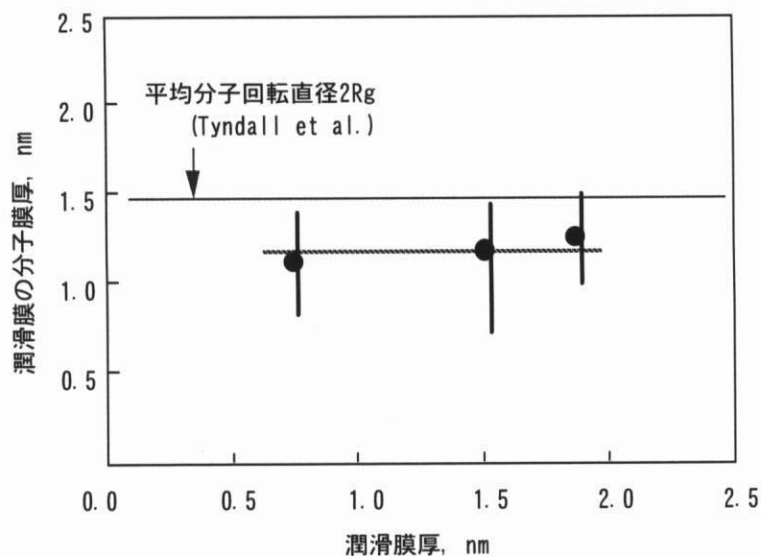


図2-13. 潤滑膜の分子膜厚の潤滑膜厚依存性

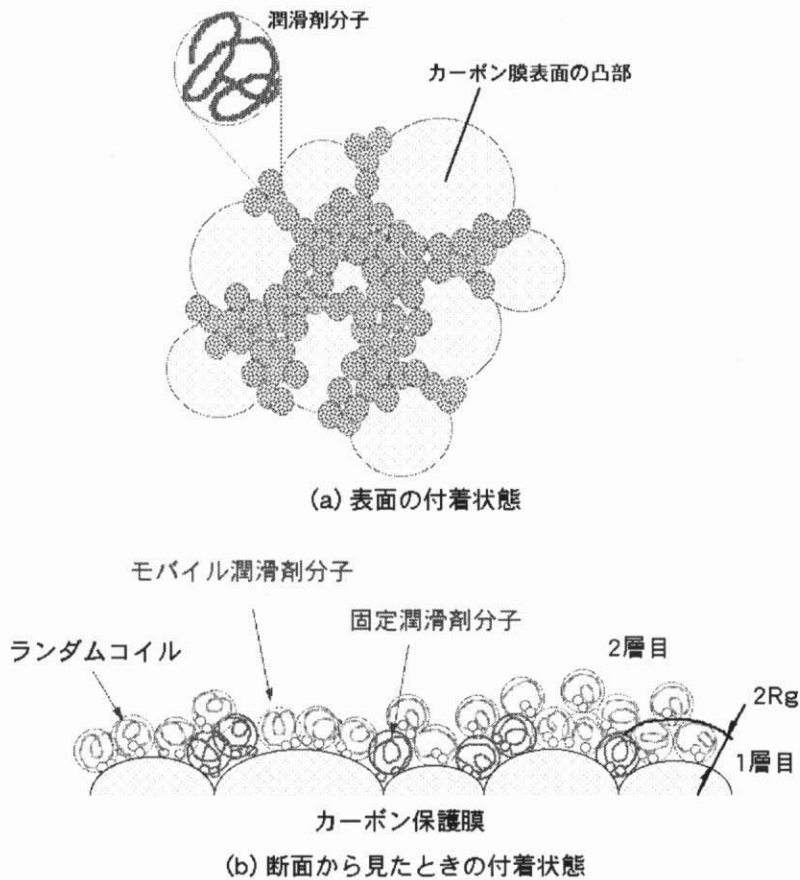


図 2-14. 磁気ディスク潤滑膜の吸着モデル

2-3-2 吸着モデルの提案

潤滑剤濃度を变化させて潤滑膜厚が異なる磁気ディスクを作成し、水の接触角、潤滑膜の表面被覆率を測定した。また、リンス前後の潤滑膜の被覆状態を AFM を用いて観察し、固定潤滑膜が吸着している場所を特定した。さらに、潤滑膜厚が異なる潤滑膜を AFM を用いて観察し、潤滑膜の層構造と分子膜厚を調べた。その結果を以下にまとめる。

- (1) 磁気ディスクの潤滑膜は 2 分子層以下の膜からなる (図 2-12、13)。
- (2) 潤滑膜厚の増加に比例して潤滑膜の表面被覆率は増加する (図 2-10)。
- (3) 潤滑剤分子はランダムコイル状の形態で吸着していると考えられる。また、その形態は潤滑膜厚に依存しない (図 2-7、13)。
- (4) 固定潤滑剤分子は第 1 層に存在し、保護膜表面のグレイン形状の凹部に選択的に吸着する (図 2-11)。
- (5) モバイル潤滑剤分子は固定潤滑剤分子の回りで吸着し、潤滑膜厚の増加とともに潤滑膜の表面

被覆率を増加させる（図 2-10、11）。

(6)モバイル潤滑剤分子と吸着点との吸着エネルギーより固定潤滑剤分子と吸着点との吸着エネルギーは大きい。

これら(1)～(6)までの結果から、潤滑膜の吸着モデルを図 2-14 のように考え、提案する。すなわち、潤滑剤分子はある吸着エネルギーで保護膜上に吸着し、潤滑膜として存在する。この時、潤滑剤分子は上記(1)～(6)項で示したような吸着をしている。

2-3-3 吸着モデルの検証

前節で提案した吸着モデルを検証する。吸着モデルは潤滑剤 Z-DOL を塗布した磁気ディスクの潤滑膜を AFM で観察した結果を基に導出した。そこで、Z-DOL とは末端官能基が異なる潤滑剤である Z-Tetraol を塗布した磁気ディスクの潤滑膜を AFM で観察し、その観察結果が吸着モデルと矛盾しないことを確認して検証とする。

Z-Tetraol は表 2-1 に示す構造を持ち、その平均分子量は約 2000 である。Z-DOL の場合と同様に、ディップ法によって潤滑剤溶液の濃度を变化させて潤滑膜厚が 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5nm になるように磁気ディスクに潤滑剤を塗布した。これらの磁気ディスクの潤滑膜をフッ素コーティングした探針を用いて AFM 観察した。

AFM で観察した結果を図 2-15 に示す。潤滑膜厚が 0.5nm の場合は潤滑膜が被覆した面積が少ないが、潤滑膜厚の増加にともない表面被覆率は増加する。

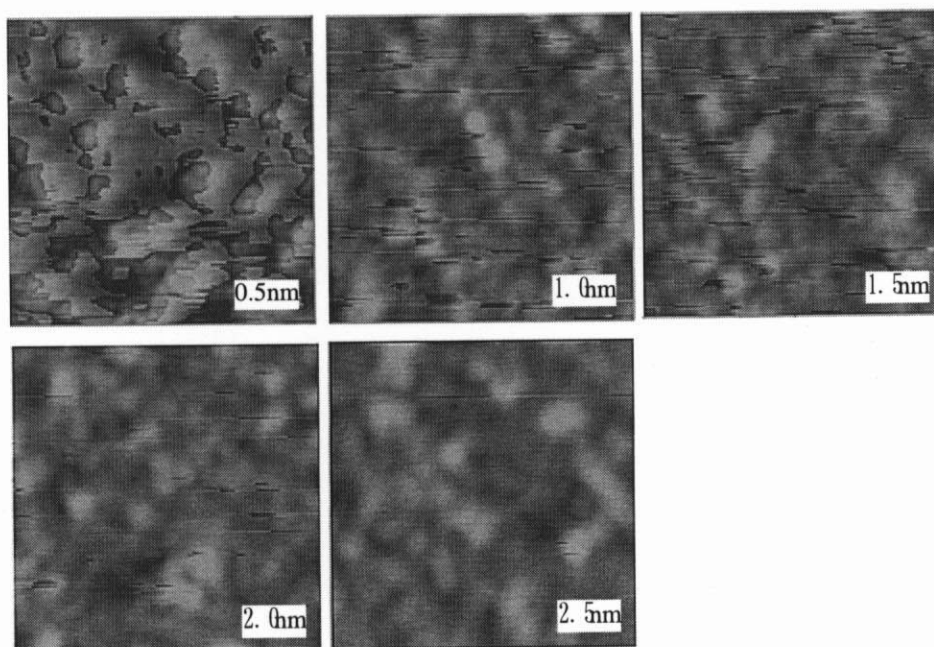


図2-15. 潤滑剤がZ-Tetraolの場合の潤滑膜観察結果

この観察結果から潤滑膜の表面被覆率を算出した。表面被覆率の潤滑膜厚依存性を図 2-16 に示す。表面被覆率は潤滑膜厚に比例して増加し、約 1.0nm で表面被覆率は 1 となる。次に、潤滑膜の分子膜厚の潤滑膜厚依存性を図 2-17 に示す。図には実験結果から算出された Z-Tetraol の平均分子回転直径 (=1.1nm : 文献値⁽⁵³⁾) も示す。潤滑膜の分子膜厚は、潤滑膜厚に依存せず 0.5nm から 2.0nm で一定であり、約 1.2nm である。この分子膜厚と平均分子回転直径とは測定誤差内で一致している。潤滑膜厚が 2.5nm では分子膜厚が約 1.9nm となっているが、これは潤滑膜が 2 層になった部分の分子膜厚を測定しているものと推定できる。

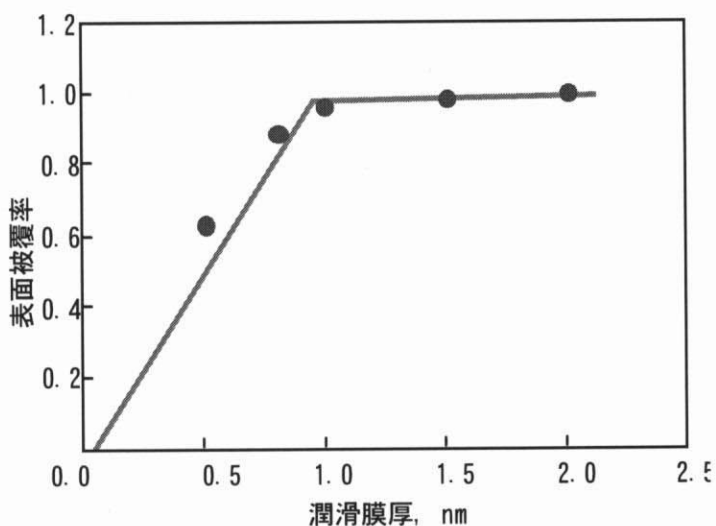


図2-16. 表面被覆率の潤滑膜厚依存性

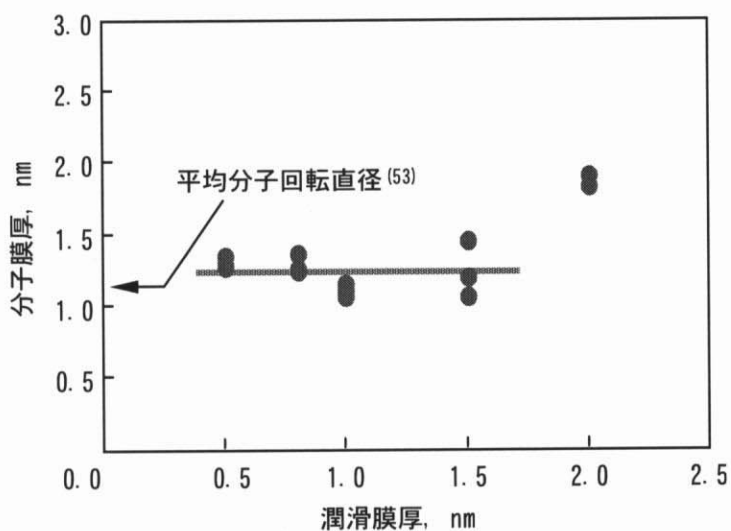


図2-17. 分子膜厚の潤滑膜厚依存性

図 2-16 に示した結果から、吸着モデルとして提案した「潤滑膜厚の増加に比例して、潤滑膜の表面被覆率は増加する」という第 2 項が検証された。また、図 2-17 に示した結果から、吸着モデルとして提案した「磁気ディスクの潤滑膜は 2 分子層以下の膜からなる」と「潤滑剤分子はランダムコイル状の形態で吸着していると考えられる。また、その形態は潤滑膜厚に依存しない」という第 1 項、第 3 項が検証された。このように、潤滑剤が Z-Tetraol の場合でも吸着モデルと矛盾しないことから、吸着モデルは潤滑膜の被覆状態を表すモデルとして妥当である。

2-4 本章のまとめ

磁気ディスクの潤滑膜を観察する手段として、フッ素コーティング被膜を形成した探針を用いた AFM 観察手法を開発した。この手法によって、潤滑膜の表面被覆率測定、および潤滑膜の分子膜厚測定が可能となった。また、この手法で潤滑剤 Z-DOL を塗布した磁気ディスクを観察し、表面被覆率の潤滑膜厚依存性を測定した。その結果、潤滑膜厚の増加とともに潤滑膜の表面被覆率が増加すること、潤滑膜の第 1 層の分子膜厚は潤滑膜厚に依存せず一定であること、その分子膜厚は潤滑剤分子の平均分子回転直径とほぼ等しいことがわかった。それらの結果から、2-3-2 節で述べた潤滑膜の吸着モデルを提案した。さらに、Z-Tetraol 潤滑膜を AFM で観察して、吸着モデルと矛盾しないことから、吸着モデルが妥当であることを検証した。

第3章 潤滑状態の検証と潤滑剤分子挙動モデルの提案

3-1 本章の目的

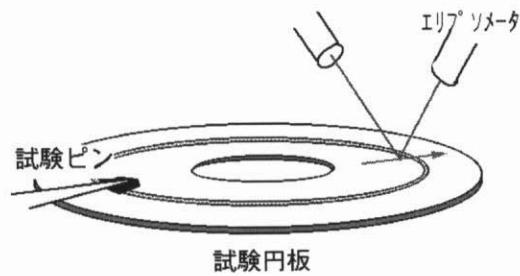
本章では、第2章で示したフッ素コーティングした探針を用いた AFM 観察手法を用いて、摺動部の潤滑膜の被覆状態を観察する。そして、潤滑状態であるためには、潤滑膜が保護膜を完全に被覆していることが必要であることを検証する。次に、吸着モデルに基づいて、吸着エネルギーを変数とした潤滑剤分子の移動確率を算出する。その分子移動確率に基づいて、修復モデル、摩擦移動モデル、スピノフモデルを提案する。また、本章で各モデルの検証方法を示し、検証は第4章～第6章で行う。

3-2 磁気ディスク潤滑膜における潤滑状態の検証

3-2-1 潤滑状態検証のための実験方法

磁気ヘッドと磁気ディスクとの摺動部において、潤滑状態であるためには潤滑膜が保護膜を完全に被覆していることが必要であることを検証する。そのために、摺動前後の表面被覆率・潤滑膜厚の変化を測定した。

図 3-1 に摩耗試験に用いたピンオンディスク試験装置の概要を示す。磁気ディスクは、スピンドルモータで回転数 2000min^{-1} の一定回転数で回転する。一定時間回転するとスピンドルは回転を停止し、次にエリプソメータによって、磁気ディスクの摺動部の潤滑膜厚を、磁気ディスクの同一角度位置にて測定する。使用した試験ピンの材質は、アルミナチタンカーバイド ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$)、荷重は、 5mN である。 2000min^{-1} の回転数においても空気動圧力が生じて磁気ディスク表面から試験ピンが浮上しないように、曲率半径 1mm の試験ピンを用いた。このピンを用いると、エリプソメータのスポット径 $33\mu\text{m}$ に対し、試験ピンによる摺動幅は $10\mu\text{m}$ 以下と小さいため、同一位置での試験では潤滑膜厚測定が困難である。また、摺動部を AFM で観察するための位置決めが困難である。そこで、試験ピンを半径位置 $24.5\sim 25.5\text{mm}$ で往復シーク動作させて広い摺動幅となるようにした。試験に用いた磁気ディスクは表 3-1 に前記したものであり、潤滑剤は Fomblin Z-DOL で、潤滑剤の平均分子量は 2000 である。なお、潤滑膜厚が 0.8nm 、 1.7nm の 2 枚のディスクを用いた。



試験ピン : 材質 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$
 曲率半径 1mm
 荷重 5mN

エリプソメータ測定条件:
 スポット径 $33\ \mu\text{m}$
 測定ピッチ $15\ \mu\text{m}$
 レーザ源 He-Ne

スピンドル回転数 2000rpm(5.0m/s)
 摺動半径位置 24 mm~24.5mm

図 3-1. 摩耗試験方法および試験条件概略

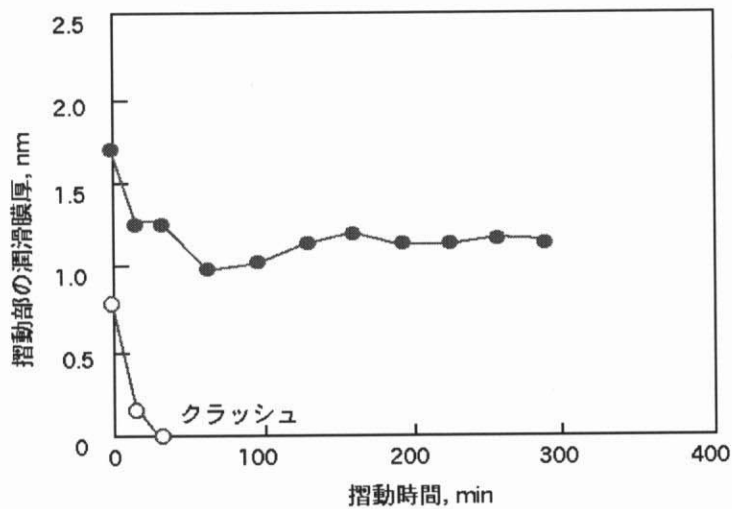


図 3-2. 摺動部の潤滑膜厚の摺動時間に対する推移

3-2-2 実験結果

摺動時間に対する摺動部の潤滑膜厚の推移を図 3-2 に示す。潤滑膜厚 1.7nm の磁気ディスクは、初期の段階で約 0.5nm の潤滑膜厚減少を示すが、その後、潤滑膜厚は約 1.2nm で一定の値を示す。しかし、潤滑膜厚が 0.8nm の磁気ディスクは、初期の段階から潤滑膜厚が急激に減少しクラッシュに至った。

次に、フッ素コーティングした探針を用いて、潤滑膜厚 1.7nm の潤滑膜の被覆状態を、摺動部と

摺動部横の未摺動部の2ヶ所でAFM観察した。図3-3にその観察結果を示す。潤滑膜の表面被覆率を求めると、未摺動部における潤滑膜の表面被覆率は約0.6であるのに対して、摺動部における潤滑膜の被覆率は約1.0であり、保護膜をほぼ完全に被覆している。また、潤滑膜の分子膜厚を測定したところ、図3-4に示す結果を得た。未摺動部の分子膜厚は約1.2nmであり、摺動部は約0.7nmである。

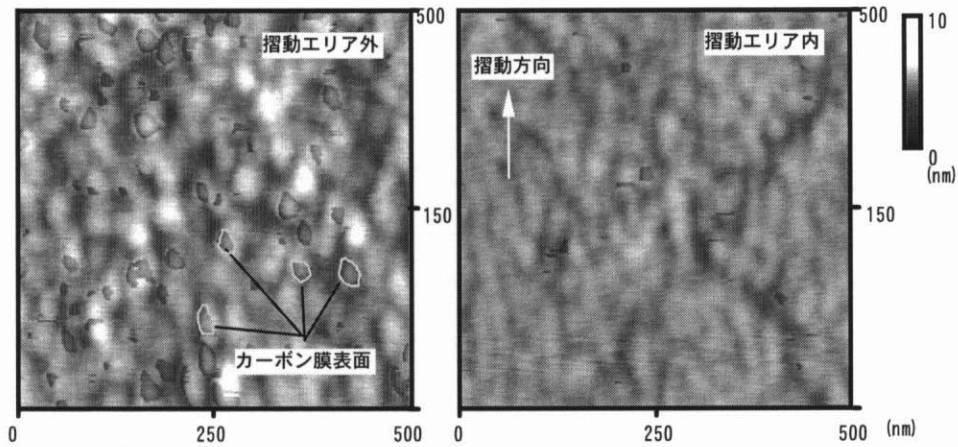


図3-3. 摺動試験後の摺動エリア内外部の潤滑膜の被覆状態比較

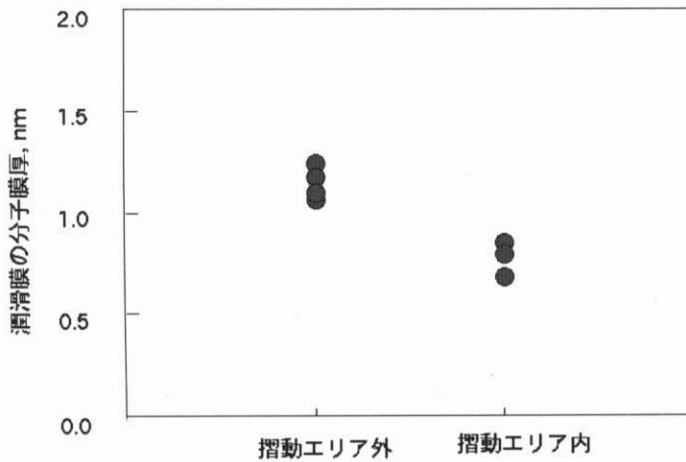


図3-4. 摺動試験後の摺動エリア内外部の潤滑膜の分子膜厚比較

3-2-3 潤滑状態の検証

前節の実験結果を基に潤滑状態について検証する。エリプソメータを用いて測定した潤滑膜厚は FTIR で校正されているため、その測定値は潤滑剤の主鎖構造に含まれる C-F 結合の多さ、つまり、単位面積当たりの潤滑剤の分子数を示すと考えられる。したがって、実験結果は、次のように理解される。摺動した結果、摺動部の潤滑膜中の潤滑剤分子数は減少するが、ランダムコイル状の形態が摩擦力によって変形し広がることによって、潤滑膜の表面被覆率は増加する。また、ランダムコイル状の形態の変形により分子膜厚は小さくなる。

次に、摺動面の潤滑剤分子の被覆状態と潤滑状態について考察するつまり、試験ピンとの摺動前において、潤滑剤分子はランダムコイル状の形態で保護膜に吸着している。摺動により摩擦力が潤滑剤分子に作用すると、図 3-5 に示したように、潤滑剤分子は、ランダムコイル状の形態が崩れて広がり占有面積が大きくなる。そして、潤滑膜の表面被覆率が増加する。表面被覆率を 1 以上に維持できれば、磁気ヘッドと磁気ディスクとの摺動面において、ヘッドと保護膜との固体接触の確率は小さくなる。一方、潤滑膜厚が 0.8nm と小さい場合は、摩擦力が潤滑剤分子に作用して潤滑剤分子が広がっても、潤滑膜の表面被覆率が 1 に達しないため固体接触が発生し、摩耗が進行する。

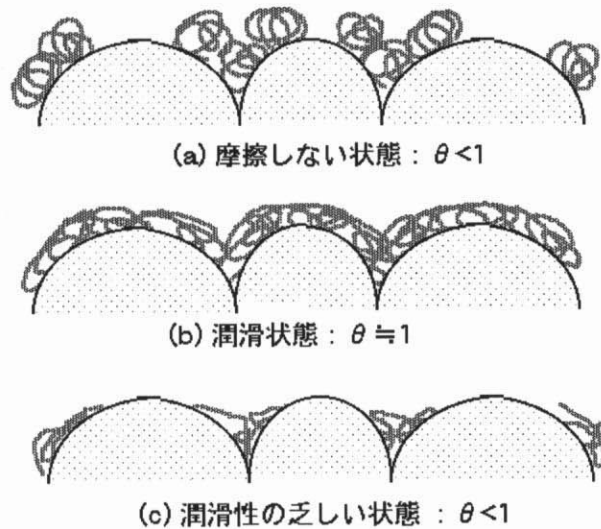


図 3-5. 摺動面の潤滑膜の被覆状態と潤滑性の関係

実験結果から、摺動面の潤滑膜の表面被覆率が1以上であれば、潤滑状態を維持できることが、また、表面被覆率が1よりも小さい場合、潤滑状態を維持できず摩耗が進行する可能性が高いことが検証できた。

以上のことから、潤滑剤が固体表面に吸着し強固に固定されて被覆することによって、固体接触を防止し潤滑性を向上させるという境界潤滑における潤滑モデルを磁気ディスクの潤滑膜に適用できることが検証された。

3-3 潤滑剤分子挙動モデルの提案

3-3-1 吸着モデルに基づく潤滑剤分子の移動確率の算出

本節では、吸着モデルに基づき、吸着エネルギーを変数とする潤滑剤分子の移動確率を算出する。図 3-6 に示したように、吸着モデルを移動確率計算のための吸着モデルに置き換え、その吸着モデルに Eyring モデル⁽⁹⁹⁾ を適用することで潤滑剤分子の移動確率を算出する。Eyring モデルは化学反応の反応速度論の基本となるモデルであり、潤滑剤分子が分子の吸着エネルギーに等しいポテンシャル障壁に挟まれて熱振動しているとき、移動の確率はそのポテンシャル障壁を越える確率に等しいというモデルである。

2章で提案した吸着モデルは6項目からなる潤滑膜の被覆状態を表すモデルである。そこで、移動確率計算のための吸着モデルをこの6項目に基づき下記のように再構築した。

- (1)「潤滑膜は2分子層以下の膜からなる」という項目から、2層目までの潤滑剤分子を仮定する。
- (2)「潤滑膜厚に比例して表面被覆率は増加する」という項目から、潤滑膜厚に比例した数の分子が保護膜上にランダムに存在すると仮定する。また、表面被覆率が1のとき、1層目のみに全ての潤滑剤分子が存在すると仮定する。
- (3)「潤滑剤分子はランダムコイル状の形態で吸着しており、その形態は潤滑膜厚に依存しない。また、潤滑膜の分子膜厚は平均分子回転直径(2Rg)に等しい」という項目から、潤滑剤分子を平均分子回転直径を持つ球形分子と仮定する。また、保護膜上に平均分子回転直径に等しい間隔で潤滑剤分子が吸着する吸着点を仮定する。前章で述べたように、実際の吸着点の構造、密度は不明であるが、吸着モデルでは潤滑剤分子が保護膜表面にある密度で吸着することを仮定する。
- (4)「固定潤滑剤分子は第1層に存在し、保護膜表面のグレイン形状の凹部に選択的に吸着する」という項目から、保護膜表面の凹部に相当する吸着点に吸着した潤滑剤分子は固定潤滑剤分子となる。凹部の吸着点数とその他の吸着点数との比率は固定潤滑膜とモバイル潤滑膜との比率であり、凹部に相当する吸着点はその比率でランダムに分類される。

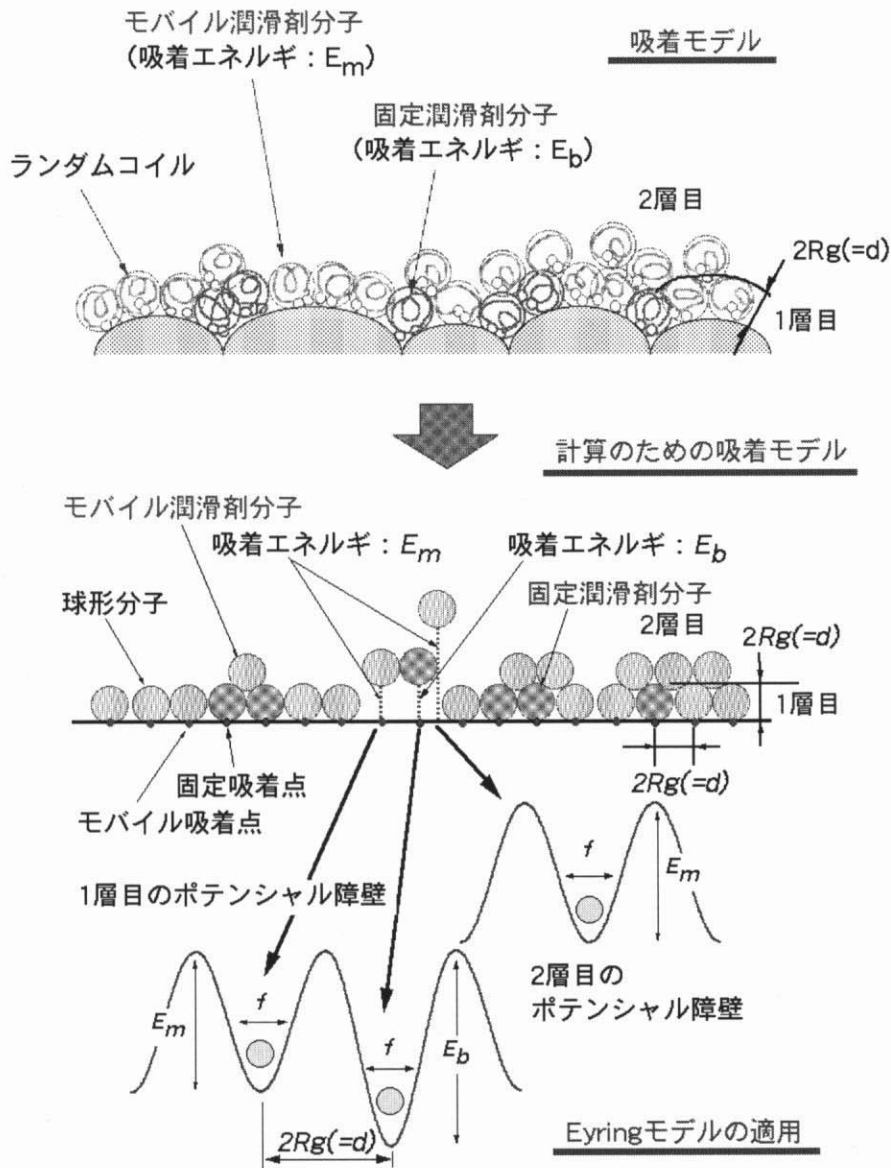


図 3-6. 潤滑剤分子の移動確率の算出方法

- (5) 「モバイル潤滑剤分子は固定潤滑剤分子の周りで吸着し、潤滑膜厚の増加とともに潤滑膜の表面被覆率を増加させる」という項目から、2層目の潤滑剤分子は全てモバイル潤滑剤分子と仮定する。また、1層目と2層目のモバイル潤滑剤分子の吸着エネルギーは等しいと仮定する。
- (6) 「モバイル潤滑剤分子と吸着点との吸着エネルギーより固定潤滑剤分子と吸着点との吸着エネルギーは大きい」という項目から、潤滑剤の吸着エネルギーは吸着点に依存し、固定潤滑剤分子の吸着エネルギーとモバイル潤滑剤分子の吸着エネルギーの2種類のエネルギーが吸着点で決定されると仮定する。そして、常に固定潤滑剤分子の吸着エネルギーがモバイル潤滑剤分子のそれより大きい。このように吸着モデルを再構築し、図3-6に示した分子移動確率計算のための吸着モデルを得た。次に、この吸着モデルにEyringモデルを適用し分子移動確率を算出する。

1層目の固定潤滑剤分子は吸着エネルギー E_b に等しいポテンシャル障壁に、モバイル潤滑剤分子は吸着エネルギー E_m に等しいポテンシャル障壁の間で熱振動している。ポテンシャル障壁の間隔は平均分子回転直径 ($2Rg$) に等しい。2層目の潤滑剤分子は、全てモバイル潤滑剤分子で吸着エネルギー E_m に等しいポテンシャル障壁の間で熱振動している。1層目と2層目のポテンシャルエネルギー差は吸着エネルギー E_m に等しいと仮定する。

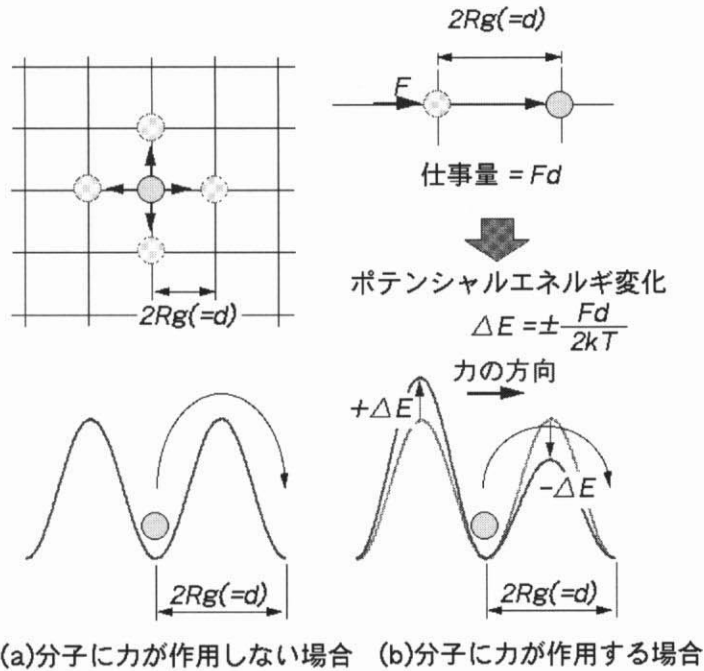


図3-7. 分子移動確率算出のための分子移動の概念

このようにポテンシャル障壁に束縛された潤滑剤分子が隣の吸着点へ移動する確率（分子移動確率）は、潤滑剤分子に力が作用しない場合とする場合で異なる。図 3-7 に分子移動確率を算出するための分子移動の概念を示す。

まず、潤滑剤分子に力が作用しない場合、図 3-7-(a)に示すように、潤滑剤分子が吸着エネルギー E のポテンシャル障壁を乗り越える確率に等しい。そこで、分子の熱運動の振動数 f は、熱運動エネルギーをプランク定数で除した値に等しい^(103,104) ので、分子移動確率を p 、ボルツマン定数を k 、プランク定数を h 、気体定数を R 、温度を T としたとき、分子移動確率 p は次式で与えられる。

$$p = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3-1)$$

また、潤滑剤分子の移動方向に指向性はなく、潤滑剤分子がいない隣の吸着点がランダムに選択される。

次に、潤滑剤分子に力が作用する場合の分子移動確率は、図 3-7-(b)に示した分子移動から算出される。外力 F が作用し潤滑剤分子が力の方向の吸着点へ移動したとき、外力のする仕事量は $F \times d$ で与えられる。一方、外力で潤滑剤分子が移動する時のポテンシャル障壁は外力が作用することで変化すると仮定する。その変化量は外力のする仕事量に等しく、力の方向に対して後方のポテンシャル障壁は $\Delta E (=Fd/2kT)$ だけ増加し、前方のポテンシャル障壁は $-\Delta E (= -Fd/2kT)$ だけ減少する。このようなポテンシャル障壁の変化に対応して、潤滑剤分子が外力方向へ移動する確率は増加する。このときの分子移動確率 p は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} p &= \frac{kT}{h} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT} + \frac{\Delta E}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E}{RT} - \frac{\Delta E}{kT}\right) \right] \\ &= \frac{kT}{h} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT} + \frac{Fd}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{E}{RT} - \frac{Fd}{2kT}\right) \right] \\ &= \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{2E}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{Fd}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{Fd}{2kT}\right) \right] \quad (3-2) \end{aligned}$$

(3-1) 式、(3-2) 式を用いれば、吸着エネルギーを変数として潤滑剤分子の移動確率を求めることが可能となる。

本節で潤滑剤分子の移動確率を算出するためモデルへの吸着モデルの適用と Eyring モデルに基づく潤滑剤分子の移動確率の算出を行った。これらの結果を基にして、次節以降に修復モデル、摩擦移動モデル、スピンオフモデルの詳細を示す。

3-3-2 潤滑剤分子に力が作用しない場合：修復モデルの提案

潤滑膜の修復は、潤滑剤分子が熱運動によって吸着エネルギーと等しい大きさのポテンシャル障壁を乗り越え、隣の吸着点へ移動することで起こると考えた。このとき潤滑剤分子に外力は作用しない。前節では、潤滑剤分子の移動は1挙動で終了すると仮定した。しかし、実際の潤滑剤分子は両末端に官能基を持っているため、以下に示すように2挙動の移動を考慮する必要がある。修復モデルにおける潤滑剤分子の移動を表す概念を図3-8に示し、修復モデルを以下に述べる。

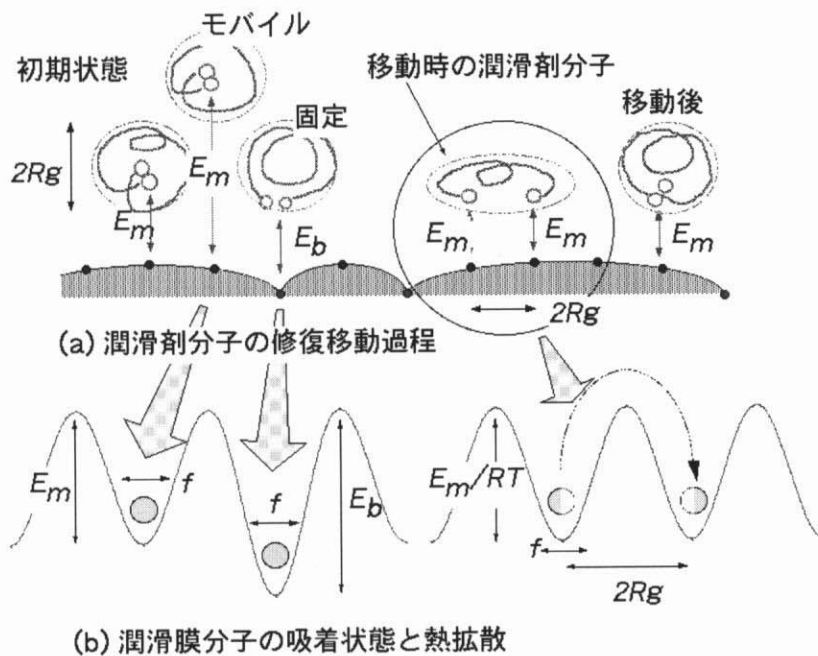


図3-8. 修復モデルにおける潤滑剤分子の移動を表す概念図

- (1) 潤滑剤分子は、固定潤滑膜とモバイル潤滑膜に相当する異なる2水準の吸着エネルギーで保護膜表面に吸着している。吸着エネルギーは潤滑剤の末端官能基と保護膜表面の吸着点の化学的な作用の大小関係で決定される。保護膜表面の凹部の吸着点で吸着エネルギーは大きく、他の位置の吸着点で吸着エネルギーは小さい(図3-8(a))。また、1層目と2層目の潤滑剤分子がともにランダムコイル形態で存在し、1層目の潤滑剤分子の隙間の上に2層目の分子が存在すると考えた。そのとき、どちらの分子も保護膜と化学的な作用があるとして、1層目と2層目にあるモバイル潤滑膜の吸着エネルギーは等しいとした。
- (2) 潤滑剤分子の末端官能基1個当たりに対応する吸着エネルギーを、固定潤滑膜で E_b 、モバイル

潤滑膜で E_m とそれぞれ定義する。末端官能基の無い主鎖骨格のみの潤滑剤の吸着エネルギーは、末端官能基を持つ潤滑剤に比較して極めて小さい^(112,114,115) ため、潤滑剤分子の主鎖構造部分の吸着エネルギーは無視する。また、潤滑剤の分子に働いている力は、末端官能基に働く吸着力のみであり、その他の部分の吸着力や分子・分子間のファンデルワールス力や重力、クーロン力などは無視する。

- (3) 初期状態では潤滑剤分子はランダムコイル形態で 1 分子が 1 つの吸着点を占有する状態で吸着している。修復過程で移動する時は、ランダムコイル形態がほどけて平均分子回転直径 d ($=2R_g$: R_g は平均分子回転半径) だけ隔たった隣の空いている吸着点へ移動し吸着する。PFPE 潤滑剤は主鎖の両末端に官能基を有しているため、移動の際には隣の吸着点へ片方の官能基が吸着する過程を経る (図 3-8-(a))。
- (4) 移動時は 1 分子が 2 吸着点を占有するので潤滑膜の表面被覆率は増加する。そして、片方の末端官能基が吸着しているサイトへ、もう片方の末端官能基も移動すると、1 分子が 1 つの吸着点を占有する状態になり移動が完了する。
- (5) 図 3-8-(b)に示すように、Eyring モデルを基にして、潤滑剤分子の隣のサイトへの移動確率は決定される。潤滑剤分子の片末端部分に相当する 1/2 個が、ポテンシャル障壁を乗り越える移動確率 p_r は吸着エネルギーを E として、(3-3) 式で与えられる。

$$p_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3-3)$$

ここで、分子が隣のサイトへ移動しようとして、片方の末端官能基が他の吸着点に吸着した場合は、移動先の吸着点に 1/2 個の分子が、移動前の吸着点に 1/2 個の分子が存在すると仮定した (図 3-8-(b))。分子は熱運動で移動するため、その移動方向に指向性は無い。

3-3-3 摩擦力が作用した場合：摩擦移動モデルの提案

摺動による潤滑膜厚の減少は、摩擦力が作用して潤滑剤分子が接触界面を移動し、ヘッドスライダ面との接触界面の外部へ排出されることにより起こると考えた。このような摺動による潤滑膜厚減少を表すモデルを摩擦移動モデルと呼ぶことにする。摩擦移動モデルでは、潤滑剤分子に外力として摩擦力が作用した場合の潤滑剤分子の移動確率からその挙動を求める。以下、摩擦移動モデルを図 3-9 で説明する。

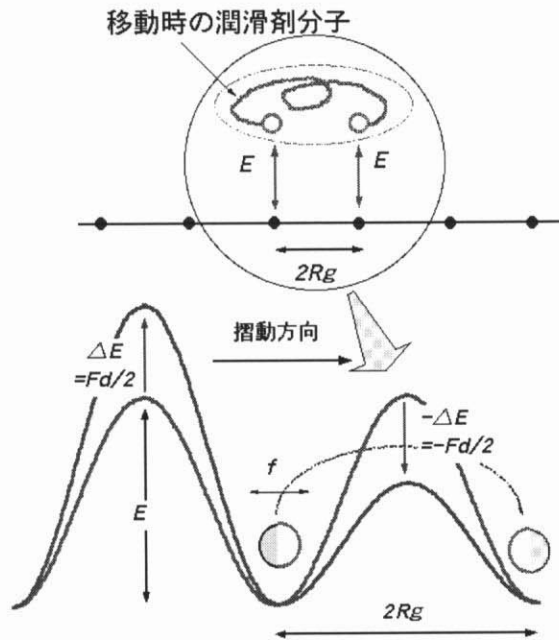


図 3-9. 摩擦移動モデルにおける潤滑剤分子の移動を表す概念図

- (1) 潤滑剤分子は、異なる 2 水準の吸着エネルギーで保護膜表面に吸着している。吸着エネルギーは保護膜表面の吸着点に応じて決定される。また、1 層目と 2 層目にあるモバイル潤滑膜の吸着エネルギーは等しい。また、磁気ヘッド面へも保護膜表面と同じように吸着する。
- (2) 潤滑剤分子の末端官能基 1 個当たりの吸着エネルギーを、 E とし、修復モデルと同様に潤滑剤分子に働いている力は、末端官能基に働く吸着力のみであり、その他の部分の吸着力や分子・分子間のファンデルワールス力や重力、クーロン力などは無視する。
- (3) 非接触摺動状態では潤滑剤分子はランダムコイル形態で 1 分子が 1 つの吸着点を占有する状態で吸着している。摩擦力が潤滑剤分子に作用したとき、ランダムコイル形態がほどけて平均分子回転直径 $d (=2Rg : Rg$ は平均分子回転半径) だけ隔たった摺動方向の空いている磁気ヘッド上またはディスク上の吸着点へ吸着する。PFPE 潤滑剤は主鎖の両末端に官能基を有しているので、移動の際には隣の吸着点へ片方の官能基が吸着する過程を経る (図 3-9)。ランダムコイル形態がほどけた状態でも潤滑剤分子に作用する摩擦力は変化しない。
- (4) 潤滑剤分子に作用する外力 F は、図 3-10-(a)に示したように接触面圧 P と摩擦係数 μ で決定される摩擦力のみとする。摩擦力は次のように決定する。接触面圧を P とし、摩擦係数を μ とすると摩擦せん断応力 s は、次式で与えられる。

$$s = \mu \cdot P \quad (3-4)$$

次に、図 3-10-(b)に示したテクスチャ突起と磁気ヘッドとの接触状態の概念図を前提にして、

Hertz の弾性変形接触理論^(64,117)を用いる。つまり、磁気ディスクの突起接触点にかかる荷重 W_i 、テクスチャ突起と磁気ヘッドとの接触点の半径（接触半径） a を用いると、最大接触面圧 P_{max} は、(3-5) 式で与えられる。また、接触点における磁気ヘッド面の突起の曲率半径とテクスチャ突起の曲率半径との合成曲率半径を R' 、磁気ヘッドと磁気ディスクとの合成ヤング率を E' とすると接触半径 a は、(3-6) 式で与えられる。

$$P_{max} = \frac{3W_i}{2\pi a^2} \quad (3-4)$$

$$a = \left(\frac{3W_i R'}{4E'} \right)^{1/3} \quad (3-5)$$

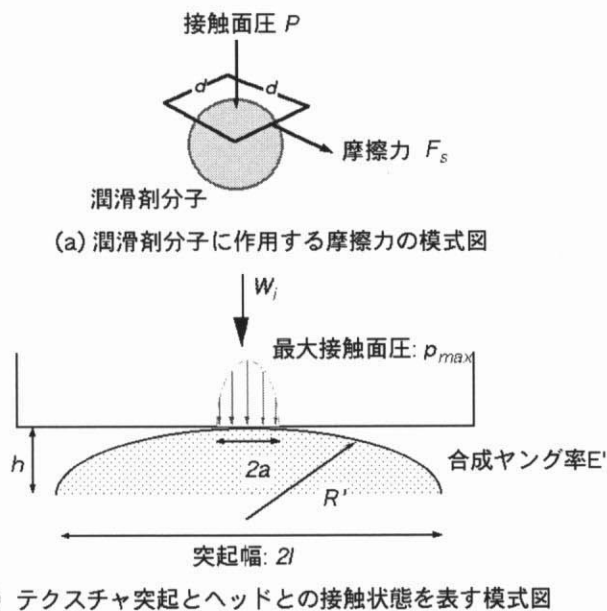


図 3-10. 潤滑剤分子への摩擦力の作用とテクスチャ突起との接触状態の模式図

ここで、合成曲率半径 R' は、磁気ヘッド面を完全平面と仮定して、テクスチャの突起高さを h と突起の幅を $2l$ とした場合に (3-7) 式で、磁気ヘッド面、磁気ディスク面のヤング率を E_h 、 E_d とすると、それぞれのポアソン係数 ν_h 、 ν_d を用いて合成ヤング率 E' は、(3-8) 式で表される。また、突起の大きさがすべて等しいと仮定すると磁気ヘッドの荷重を W 、見かけの接触面積を S 、突起の密度を ρ とすると、磁気ディスク面のテクスチャ突起にかかる荷重 W_i は、(3-9) 式で表される。

$$R' = \frac{h^2 + l^2}{2h} \quad (3-7)$$

$$\frac{1}{E'} = \frac{1 - \nu_h^2}{E_h} + \frac{1 - \nu_d^2}{E_d} \quad (3-8)$$

$$W_i = \frac{W}{\rho \cdot S} \quad (3-9)$$

接触面圧 P は、最大でも磁気ディスク面の突起にかかる最大面圧 P_{max} である。最大面圧の場合に潤滑剤分子の移動の確率が最大になるので、単純化のために (3-10) 式を仮定した。

$$P = P_{max} \quad (3-10)$$

このように (3-4) ~ (3-10) 式を用いれば、磁気ディスクの突起高さ h 、突起幅 $2l$ 、突起密度 ρ 、ヘッド荷重 W 、合成ヤング率 E' 、見かけの接触面積 S 、摩擦係数 μ によって、摩擦せん断応力 s が求められる。

- (5) 図 3-9 に示したように、潤滑剤分子は摩擦力 F が作用することで摺動方向へ吸着点を移動する。潤滑剤分子に作用する外力 F は摩擦力に等しく、摩擦力 F_s は、分子面積を $d \times d$ と近似して、(3-11) 式で与えられる。

$$F = F_s = s \cdot d^2 \quad (3-11)$$

次に、修復モデルの場合と同様に Eyring モデルを適用して、摩擦力が作用した潤滑剤分子の移動確率は次のように求められる。摩擦力が作用していない時は、吸着エネルギー E に等しいポテンシャルエネルギーにより潤滑剤分子は束縛されている。しかし、摩擦力が作用すると、ポテンシャルエネルギーは摺動方向に対して小さくなり、その反対方向に大きくなり分子は摺動方向に移動すると仮定する。つまり、分子の移動確率が変化して、摺動方向に分子の移動が起こりやすくなる。(3-11) 式の摩擦力が作用した場合、摩擦力が分子を隣の吸着点へ移動させるのに要する仕事量 $F \times d$ は、図 3-9 に示す左右のポテンシャルエネルギーの変化分の和 $2 \times \Delta E$ に等しくなり、(3-12) 式で与えられる^(100,101)。

$$\Delta E = \frac{Fd}{2} = sd^2 \cdot \frac{d}{2} = \frac{sd^3}{2} \quad (3-12)$$

吸着エネルギー E と (3-12) 式で与えられるポテンシャルエネルギー変化分 ΔE 、潤滑剤分子の熱振動数を f とし、潤滑剤分子の摩擦力の作用時の移動確率 p_s は次式で与えられる。

$$p_s = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{2E}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{sd^3}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{sd^3}{2kT}\right) \right] \quad (3-13)$$

3-3-4 遠心力・エアシアが作用した場合：スピノフモデルの提案

潤滑膜のスピノフは、潤滑剤分子に遠心力とエアシアが作用し、磁気ディスクの内周から外周へ半径方向に潤滑剤分子が移動することで起こると考えた。ここで、磁気ディスク表面の空気流れのせん断力の半径方向成分をエアシアと定義する。(一般的には空気流れのせん断力をエアシアと呼ぶが、本研究では半径方向成分のみ扱うので半径成分のみをエアシアと呼ぶことにする。) スピノフモデルでは、潤滑剤分子に外力として遠心力・エアシアが作用したときの移動確率から潤滑剤分子の挙動を求める。

スピノフモデルにおける潤滑剤分子の移動を表す概念を図 3-11 に示す。

以下、スピノフモデルを構築するための仮定とともに図 3-11 を説明する。

- (1) 潤滑剤分子は、異なる 2 水準の吸着エネルギーで保護膜表面に吸着している。吸着エネルギーは保護膜表面の吸着点に応じて決定される。また、1 層目と 2 層目にあるモバイル潤滑膜の吸着エネルギーは等しい。(修復モデル・摩擦移動モデルと同じ仮定を用いる)。
- (2) 潤滑剤分子の末端官能基 1 個当たりの吸着エネルギーを、 E とし、修復モデルと同様に潤滑剤の分子に働いている力は、末端官能基に働く吸着力のみであり、その他の部分の吸着力や分子・分子間のファンデルワールス力や重力、クーロン力などは無視する。
- (3) 非接触摺動状態では潤滑剤分子はランダムコイル形態で 1 分子が 1 つの吸着点を占有する状態で吸着している。エアシアと遠心力が潤滑剤分子に作用すると、ランダムコイル形態がほどけて平均分子回転直径 d ($=2Rg$: Rg は平均分子回転半径) だけ隔たった外周側の空いている吸着点へ吸着する。PFPE 潤滑剤は主鎖の両末端に官能基を有しているため、移動の際には隣の吸着点へ片方の官能基が吸着する過程を経る (図 3-11)。ランダムコイル形態がほどけた状態でも潤滑剤分子に作用する遠心力・エアシアは変化しない。
- (4) 一般に、潤滑剤の平均分子量が 2000 以下と小さい場合、熱により潤滑剤が蒸発して潤滑膜厚が減少する(熱飛散)⁽³⁷⁾。しかし、近年磁気ディスクに使用されている潤滑剤の平均分子量は 2000 より大きいので、熱飛散は無視できる。そこで、潤滑剤分子に作用する外力は、図 3-11-(a) に示したように遠心力 F_c 、磁気ディスクの内周側から外周側への方向を持つエアシア F_{air} のみとする。遠心力 F_c とエアシア F_{air} は次のように決定する。潤滑剤分子の質量を m 、磁気ディス

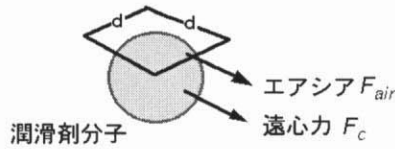
クの角速度を ω 、潤滑剤分子のある半径位置を r として、遠心力 F_c は (2-14) 式で表される。

$$F_c = mr\omega^2 \quad (3-14)$$

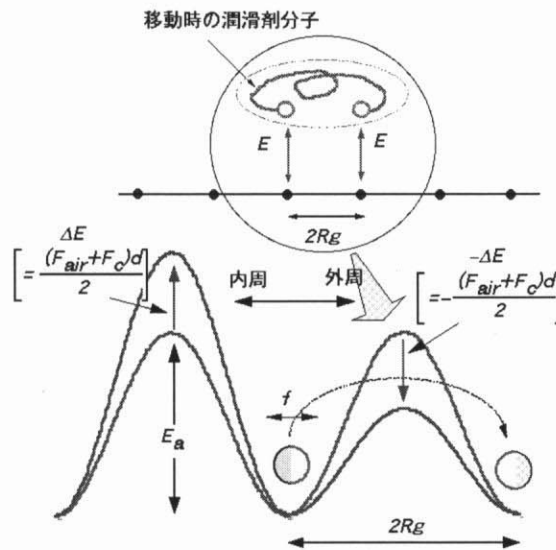
また、エアシア F_{air} は、動粘度を ν_{air} 、粘性係数を η_{air} として潤滑剤分子面積を $d \times d$ と近似すると (3-15) 式で表される (118-120)。

$$F_{air} = \frac{1}{2} \omega^2 \nu_{air} \eta_{air} r \cdot d^2 \quad (3-15)$$

(3-15) 式は解放された空間において回転する円板表面のエアシアを与えるものである。このため磁気ディスク装置内の密閉された空間でのディスクの回転とは厳密には異なる。しかし、磁気ディスク装置内の空気流れを解析的に求めるのは困難であるため、本論文では (3-15) 式を代用する。



(a) 潤滑剤分子に作用するエアシアと遠心力



(b) 潤滑剤分子を束縛するポテンシャルエネルギーの変化

図 3-11. スピンオフモデルにおける潤滑剤分子の移動を表す概念図

(5) 図 3-11 に示したように、潤滑剤分子は遠心力とエアシアが作用することで磁気ディスクの内周側から外周側へ移動する。潤滑剤分子に作用する外力 F は遠心力 F_c とエアシア F_{air} との和に等しく、次式で与えられる。

$$p_{spin} = f \left[\exp\left(-\frac{E_a}{RT} + \frac{Fd}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{E_a}{RT} - \frac{Fd}{kT}\right) \right] \quad (3-16)$$

(3-16) 式で与えられる遠心力とエアシアとが働いた場合も、摩擦移動モデルと同様に考えて潤滑剤分子の移動確率を求めることができる。分子を束縛するポテンシャルエネルギーは、図 3-11-(b)に示したように変化する。

すなわち、吸着エネルギー E_a に等しいポテンシャルエネルギーは、遠心力 F_c ・エアシア F_{air} が作用したときに変化する。ポテンシャルエネルギーは外周方向で小さくなり、内周方向で大きくなるため、分子の移動確率が変化した結果、分子は外周方向に移動する。遠心力・エアシアが分子を隣の分子吸着点へ動かす仕事量は、図 3-11-(b)に示す内周側と外周側のポテンシャルエネルギーの変化分の和 $2 \times \Delta E$ に等しいと考えて、(3-17) 式で与えられる。

$$\Delta E = (F_c + F_{air}) \frac{d}{2} = \left(m + \frac{1}{2} \nu_{air} \eta_{air} d^2 \right) \frac{\omega^2 r d}{2} \quad (3-17)$$

吸着エネルギー E_a と(3-16)式で与えられるポテンシャルエネルギー変化分 ΔE を用いて、遠心力・エアシアが作用した時の潤滑剤分子の移動確率 p_{spin} は、次式で与えられる。

$$p_{spin} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[\exp\left\{\frac{(F_c + F_{air})d}{2kT}\right\} - \exp\left\{-\frac{(F_c + F_{air})d}{2kT}\right\} \right] \quad (3-17)$$

3-3-2 節～本節で述べた各モデルから導いた潤滑剤分子の移動確率は、すべて温度 T と吸着エネルギー E の関数である。そこで、各モデルにおいて分子の移動確率に対する温度と吸着エネルギーの依存性を見積もることが可能となる。各式は、温度 T が大きくなると移動確率が増加すること、吸着エネルギー E が小さくなると移動確率が増加すること、を示している。さらに、摩擦係数 F_s ・遠心力 F_c ・エアシア F_{air} が、潤滑剤分子の移動確率に与える影響を定量的に見積もることが可能である。

またこれらの潤滑剤分子の移動確率から、潤滑剤分子の移動をモンテカルロ法で計算し、吸着点に存在する潤滑剤分子の存在比率を算出して、潤滑膜厚変化および潤滑膜の表面被覆率を求めることが可能となる。潤滑剤分子挙動モデルの潤滑剤分子の移動パターンについて、および潤滑膜厚変

化・表面被覆率の算出については、それぞれ第4、5、6章で詳細に述べる。

3-4 潤滑剤分子挙動モデルの検証方法

本節では潤滑剤分子挙動モデルを検証するための方法について述べる。3-3-2節～3-3-4節で述べた各モデルの検証方法について、各モデルが正しいか否か、あるいは仮定したことで矛盾が生じないか、の観点から検討する。

3-4-1 修復モデルの検証方法

(3-3) 式で与えられる潤滑剤分子の移動確率に基づき、潤滑膜の修復により潤滑膜厚が増加することを実験的に確認する。そのために、潤滑膜の修復過程をエリプソメータを用いて測定し、その測定結果が(3-3)式に基づいたモンテカルロ法で求めた計算結果と一致することを示す。また、(3-3)式に含まれる温度を制御して耐摩耗試験を行い、その実験結果を修復モデルで説明可能であることを示し、その妥当性の検証とする。

3-4-2 摩擦移動モデルの検証方法

(3-13) 式で与えられる潤滑剤分子の移動確率に基づき、潤滑膜の摺動により潤滑膜厚が減少することを実験的に確認する。そのために、浮上量の低い磁気ヘッドを用いて磁気ディスクの摩擦試験を行い、試験途中の潤滑膜厚を FT-IR を用いて測定して、(3-13) 式が成立していることを示す。また、吸着エネルギーと面粗さの異なる磁気ディスクで摩耗試験を行い、その実験結果を摩擦移動モデルで説明可能であることを示し、その妥当性の検証とする。

3-4-3 スピンオフモデルの検証方法

(3-18) 式で与えられる潤滑剤分子の移動確率に基づき、潤滑膜のスピンオフにより潤滑膜厚が減少することを実験的に確認する。そのために、潤滑膜の吸着エネルギーが異なる磁気ディスクのスピンオフ量を求め、(3-18) 式が成立していることを示す。さらに(3-18)式に含まれる温度を制御してスピンオフ試験を行い、その実験結果をスピンオフモデルで説明可能であることを示し、その妥当性の検証とする。

3-5 本章のまとめ

磁気ディスクのピンオンディスク試験を行い、摺動部の潤滑膜厚の変化と潤滑膜の表面被覆率・分子膜厚を測定し、表面被覆率が1以上であれば、潤滑状態を維持できることを検証した。そして、潤滑剤が固体表面に吸着し強固に固定されて被覆することで、固体接触を防止し潤滑性を向上させるという境界潤滑における潤滑モデルを磁気ディスクの潤滑膜に適用できることを検証した。

また、吸着モデルに基づいて潤滑剤分子の移動確率を算出した。そして、次の修復モデル・摩擦移動モデル・スピノフモデルとして提案した。

(1)修復モデルでは、潤滑剤分子の移動確率は次式で表す。

$$p_r = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3-19)$$

(2)摩擦移動モデルでは、潤滑剤分子の移動確率は次式で表す。

$$p_s = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{2E_a}{RT}\right) \left[\exp\left(\frac{sd^3}{2kT}\right) - \exp\left(-\frac{sd^3}{2kT}\right) \right] \quad (3-19)$$

(3)スピノフモデルでは、潤滑剤分子の移動確率は次式で表す。

$$p_{spin} = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \left[\exp\left\{\frac{(F_c + F_{air})d}{2kT}\right\} - \exp\left\{-\frac{(F_c + F_{air})d}{2kT}\right\} \right] \quad (3-20)$$

また、各モデルの検証方法について検討した。