

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360062

研究課題名(和文) 極低凝着・耐摩耗性を有する単分子薄膜潤滑表面の創製のための総合的研究

研究課題名(英文) Study to inovate molecularly ultra-thin lubricant monolayer on surfaces with ultra-low adhesion and high durability

研究代表者

谷 弘詞 (Tani, Hiroshi)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：40512702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は低凝着耐摩耗性を持つ分子薄膜潤滑表面を実現するため、PFPE潤滑剤の吸着状態や基板の表面粗さと凝着力・摩擦力との関係から、極単分子吸着潤滑膜の構造および最適表面形状を明らかにすることを目的とした。結果として、(1)単分子膜厚より薄膜な潤滑膜においては、潤滑膜の被覆性が凝着力・摩擦力に大きく影響すること、(2)単分子膜厚オーダーでは、潤滑剤の分子構造の柔軟性が摩擦係数に寄与することを見出した。さらに、潤滑膜の化学吸着割合の増加、被覆率の向上のための光電子アシスト紫外線照射プロセスやホール状微細パターンを表面に付与することによる著しい撥油性の向上を見出し、その効果を確認した。

研究成果の概要(英文)：The film structure of ultra-thin perfluoropolyether lubricant film adsorbed on solid surfaces and the micro/nano textured surfaces were studied in order to achieve the molecularly ultra-thin lubricated surface with the low adhesion and high durability. As the results, (1) the coverage of lubricant film less than the monolayer thickness much affects to the adhesion and friction forces, and (2) the flexibility of lubricant molecules on rigid surfaces with lubricant film thicker than the monolayer affects to the friction coefficient. Furthermore, the photoelectron assisted ultraviolet irradiation process was developed to improve the coverage and chemical bonded ratio of lubricant film, and it was confirmed that the hole pattern texture showed much higher oil repellency.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー ヘッドディスクインタフェース パーフルオロポリエーテル 撥水撥油 テクスチャ

1. 研究開始当初の背景

代表者らは、2010年に磁気ディスク表面に塗布された単分子 PFPE 潤滑膜と磁気ヘッドの曲率半径 5mm 程度の熱膨張突出部との接触摺動において、潤滑膜の材料、膜厚を選べば、摩擦振動が励起されることなく安定に接触摺動することを、潤滑剤の種類・膜厚をパラメータとした実験から見出した(Tani et al. The Magnetic Recording Conference 2010)。さらに、無負荷時(凝着力のみが作用している状態)の摩擦力を潤滑剤種類・膜厚で比較すると、末端極性基を持つ潤滑剤を約 10Å 以上塗布することで、摩擦力が著しく低下、つまり凝着力が著しく低下し、その後徐々に増加することを確認した。すなわち、潤滑剤の吸着状態と表面形状の最適化により、凝着力を著しく低減し安定摺動可能な分子薄膜潤滑表面が実現する可能性が推定された。

磁気ディスク装置(HDD)のヘッド・ディスク・インターフェース(HDI)における磁気ヘッドと潤滑膜との直接接触摺動によるすき間低減への期待は大きく、次世代 HDD の大容量化へ寄与するトライボロジー技術として、各国の大学・企業で研究されている。磁気ディスク向けの潤滑剤も近年多くの種類が提案されているが、その化学構造とトライボロジー特性との関係の解明は不十分である。代表者らは、これら新規な潤滑剤の構造と吸着形態、流動特性などに関する研究を進めており、新規潤滑剤の構造に基づくトライボロジー特性(例えば、流動特性や摩擦特性)を明らかにし、産業界へも貢献してきた。このような単分子膜厚レベルの境界潤滑膜の特性を明らかにしていくことは、HDD への応用のみならず、自動車産業や太陽電池パネルやタッチパネルに関連する産業への応用も期待される。

2. 研究の目的

このような背景に基づき、本研究はまだ解明されていない潤滑剤分子の吸着形態/膜構造および表面形状と凝着力/摩擦力/撥水性/表面エネルギーとの関係について調査し、極低凝着で耐摩耗性・撥水性に優れた分子薄膜潤滑表面の構造を明らかにする。研究期間内には以下のことを行う。

(1)微小角傾斜回転ステージを用いた連続荷重負荷・除荷時の微小凝着力・摩擦力測定装置(以下、微小表面力測定装置)の高速化と種々の形状のサンプルに対応可能なサンプルステージへの改良を行い、より実際の系に近い評価を可能とする。

(2)構造の異なる PFPE 潤滑膜を形成した磁気ディスクの凝着力・摩擦力を、超平滑球面試験ピンを用いて、微小表面力測定を行い、潤滑剤の吸着形態と凝着力・摩擦力の関係を明らかにする。

(3)ガラスあるいは Si ウェハ上にフォトリソ技術により微細テクスチャを形成して、突起

の面積率、突起ピッチ、突起高さ、テクスチャパターンなどを変え、凝着力・摩擦力・撥水性・表面エネルギーとの関係を調べる。

(4)上記の(2)(3)項で示したサンプルの耐摩耗性を凝着力変化・撥水性変化の観点から調べる。

(5)微細テクスチャを形成したガラスあるいは Si ウェハ表面に数ナノメートル厚さのダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を成膜し潤滑膜を塗布することで耐摩耗性の向上を検討する。

(6)以上の5項目を総括し、極低凝着で耐摩耗性・撥水性に優れた分子薄膜潤滑表面の構造を、潤滑剤の分子構造、潤滑膜の吸着形態、DLC 保護膜質、微細テクスチャ形状の観点から明確化し、設計指針を構築する。

3. 研究の方法

極低凝着で耐摩耗性・撥水性に優れた分子薄膜潤滑表面の構造を創生するために、本研究計画では以下の研究項目を予定している。

(1)微小表面力測定装置の高速化と種々の形状サンプルに対応可能なサンプルステージへの改良。

(2)潤滑剤の吸着形態と凝着力・摩擦力の関係を明らかにする。

(3)接触面の微細テクスチャ形状と凝着力・摩擦力・撥水性・表面エネルギーの関係を明らかにする。

(4)DLC 膜との組合せによる耐摩耗性向上効果を明らかにする。

4. 研究成果

研究成果の概要を、研究の方法に従って以下に示す。

(1)微小表面力測定装置の高速化とステージの改良のため、平板傾斜ステージと高剛性センサを試作し、性能評価を行った。その結果、通常の軸受用鋼球のレベルでは面粗さが大きいため凝着力が小さく、測定が困難であることが分かった。そこで、摩擦試験ピンの表面粗さを向上させる方法として、ガスクラスタイオンビーム(GCIB)による曲面上の表面粗さ平坦化を検討した。GCIB を用いて DLC を成膜し、その表面を Ar-GCIB、N₂-GCIB の2段で処理することで、面粗さを 5nmRp 程度まで低減可能であることを見出した。また、そのように極めて平滑なピンで摩擦したときの摩擦力は、潤滑剤の構造に非常に敏感であることから、ピンの面粗さを 10nmRp 以下にする必要があることが分かった。

(発表論文)

(2)潤滑剤の吸着形態と凝着力・摩擦力の関係を調べるため、潤滑剤の末端構造が異なる PFPE 潤滑剤を磁気ディスクに塗布しその凝着力・摩擦力を、超平滑摩擦ピンを用いて調べた。また、潤滑剤の被覆率を表面エネルギーから算出して、摩擦力・凝着力との対比を行った。

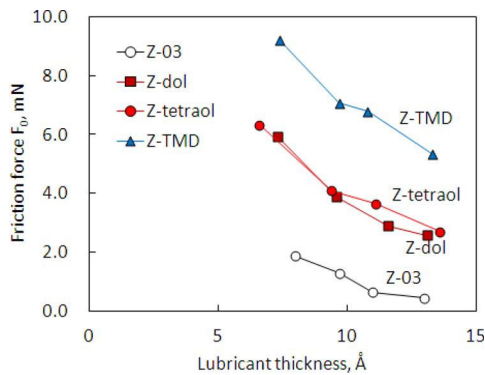


図 1. 末端の水酸基数の異なる潤滑剤の摩擦力の比較結果

図 1 に示すように摩擦力は潤滑剤の構造で大きく異なり、凝着力も異なることが明らかになった。これらの結果と、表面エネルギーから求めた潤滑膜の被覆率から、PFPE 潤滑膜の摩擦力は、図 2 に示すような摩擦モデルを提案した。すなわち、ピンと DLC 表面との固体接触に起因する凝着力が荷重と同様に作用し摩擦力を増加させていること、固体接触部の摩擦係数が高いこと、によって潤滑膜の被覆率が摩擦力・凝着力を決定づける大きな要因であることを明らかとした。

(発表論文、)

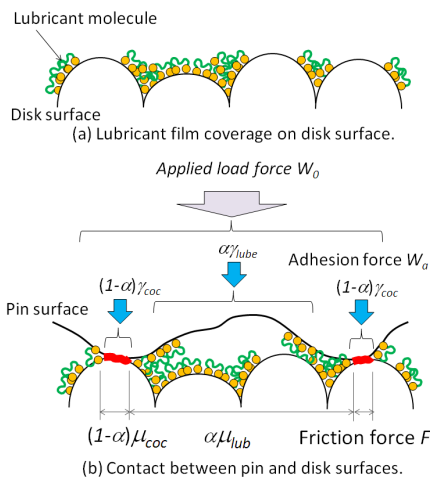


図 2. 超薄膜 PFPE 潤滑膜の摩擦モデル、(a) 潤滑膜の付着形態、(b) 摩擦力と凝着力を考慮した接触摩擦モデル

また、主鎖の異なる両末端に水酸基を有する潤滑剤と片末端のみに水酸基を有する潤滑剤を比較し、単分子膜厚よりも厚い領域では、主鎖の柔軟性が大きい方が摩擦係数は小さいこと、片末端の潤滑剤の方が摩擦係数は小さいことを明らかにした。また、単分子膜厚よりも厚い場合は、化学吸着した潤滑膜でも高い耐摩耗性を示すことから、超薄膜潤滑膜の設計指針として、潤滑剤の分子量を小さくし潤滑膜の被覆性と化学吸着の割合を向上させることで耐摩耗性を向上させることが重要であると提案した。

(発表論文、学会発表、)

(3) 接触面の微細テクスチャ形状と凝着力・

摩擦力・撥水性・表面エネルギーの関係を明らかにするため、ナノインプリント法により微細テクスチャパターンを形成するとともに、Si ウェハ上にフォトリソ加工を行い、ピラー状パターンとホール状パターンを形成し、耐摩耗性・撥水撥油性などを比較した。

その結果、ホール状パターンを形成することで、極めて優れた撥油性を示すことを見出した(図 3)。これは、ホール内の空間の空気が液滴によって閉じ込められることによる効果と考えられた。

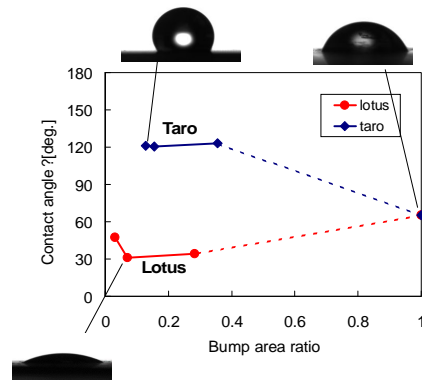


図 3. 里芋葉パターンとハス葉パターンの撥油性の比較

さらに、耐摩耗性でもホール形状パターンはピラー状パターンに比較して良好な耐摩耗性を示すことを示した。

(発表論文、特願 2013-053698)

(4) DLC 膜との組合せによる耐摩耗性を向上させるためには、潤滑剤分子と DLC 表面との化学吸着の割合を増加させつつ、被覆性を向上させることが必要であると考え、光電子アシスト紫外線照射プロセスを見出した。これは、紫外線を照射した際に DLC 表面より放出される光電子を制御することで、潤滑剤分子の化学吸着割合をコントロール可能な処理プロセスである。具体的には、図 4 に示すように、DLC 表面と対向した紫外線を透過する電極と DLC 表面にバイアス電圧を印加して仕事関数を制御して、光電子放出量をコントロールする。この方法を用いることで、図 5 に示すように化学結合割合を増やすとともに、表面エネルギーを低減可能である。この方法により作成した DLC 膜上の PFPE 膜の耐摩耗性は高温化の比較において、通常の紫外線照射のものに比べて優れた耐摩耗性を示した。

(発表論文、USP:14/147,739)

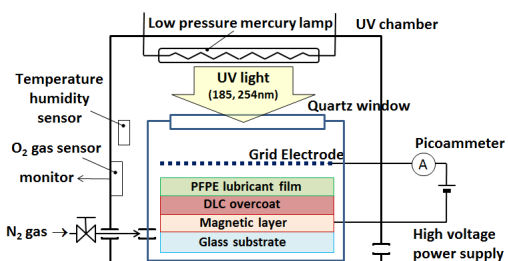


図 4. 光電子アシスト紫外線照射の実験装置

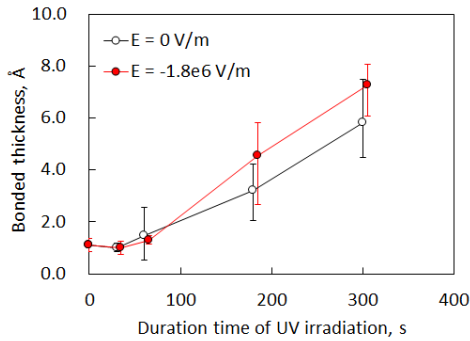


図 5. バイアス電圧を印加することによる化学結合割合の増加

(5)DLC 膜の摩擦面の観察のためラマン散乱分光用プラズモンセンサを開発した。このプラズモンセンサは光学レンズ表面に Ag を蒸着し、10nm 程度の微細なアイランド状にすることで表面増強効果によりラマン散乱光の強度を増加させることが可能である。図 6 に DLC 表面を開発したプラズモンセンサで測定した例を示す。通常のラマン散乱分光ではいわゆる G ピークと D ピークの DLC に特徴的なピークしか観察されないが、開発したプラズモンセンサを用いることで、DLC に起因する微細なピークが観察される。このプラズモンセンサを用いることで、加熱した DLC の構造変化や摩擦面での構造変化などのデータを採取した。

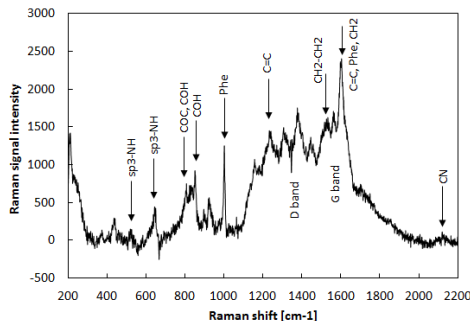


図6. プラズモンセンサを用いた DLC ラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 9 件)

Hiroshi Tani, Keisuke Konishi, Wataru Norimatsu, Michiko Kusunoki, Norio Tagawa, Application of vertically aligned carbon nanotubes on burnishing slider in cleaning process of magnetic disk surfaces, *Microsyst Technol*, vol.21, 2015, pp.295-300. 査読有

Hiroshi Tani, Yasuo Sakane, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, External Electric Field Assisted Ultraviolet Irradiation for Bonding of Lubricant Film on Magnetic Disks, *IEEE Trans. on Magn.*, vol.50,

NO.11, 2014, 3302604. 査読有

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, Degradation of Carbon Overcoat Subjected to Laser Heating in an Inert Gas Environment in Thermally Assisted Magnetic Recording, *IEEE Trans. on Magn.*, vol.50, 2014, 3302404. 査読有

Hiroshi Tani, Hideyuki Takahashi, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Tribological Properties of Ultrathin DLC-Coated Nanotextured Surface on a PET Film, *Tribol. Lett.*, vol.54, 2014, pp.221-227. 査読有

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Structural stability of nanometer thick diamond-like carbon films subjected to heating for thermally assisted magnetic recording, *Microsyst. Technol.*, vol.20, 2014, pp.1405-1411. 査読有

Nagayoshi Kobayashi, Hiroshi Tani, Tsuyoshi Shimizu, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Slider Wear on Disks Lubricated by Ultra-Thin Perfluoropolyether Lubricants with Different Molecular Weights, *Tribol Lett.*, vol.53, 2014, p43-49. 査読有

Hiroshi Tani, Toshiya Mitsutome, Daisuke Kamei, Norio Tagawa, Relationship of Adhesion/Friction Forces and Slider Vibration in Surfing-Recording HDI System, *IEEE Trans. on Magn.*, vol. 49, 2013, p3752-3755. 査読有

Hiroshi Tani, Toshiya Mitsutome, Norio Tagawa, Adhesion and Friction Behavior of Magnetic Disks With Ultrathin Perfluoropolyether Lubricant Films Having Different End-Groups Measured Using Pin-on-Disk Test, *IEEE Trans. on Magn.*, vol. 49, 2013, p2638-2644. 査読有

H. Tani, Y. Mitsuya, T. Kitagawa, N. Tagawa, Dependence of Pin Surface Roughness for Friction Force of Ultrathin Perfluoropolyether Lubricant Film on Magnetic Disks by Pin-on-Disk Test, *Advances in Tribology Vol. 2012*, December 2012, Article ID 923818. 査読有

[学会発表](計 58 件)

H. Tani, S. Koganezawa, N. Tagawa, Friction and Wear Properties of Thin Perfluoropolyether Film with Different Chemical Structure on Glass Substrate, *Tribology Frontier Conference 2014*, Chicago, USA, 4B, Oct. 26-28, 2014.

Hiroshi Tani, Jun Tomita, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Effect of Vapor Lubrication on Head-Disk Clearance and Slider Wear in Inert Gas Environments, *ASME 2014 Conference on Information Storage and Processing Systems (ISPS2014)*, ISPS2014-6931, Santa Clara, California, USA, June 23-24, 2014

Hiroshi Tani, Yasuo Sakane, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, External

Electric Field Assisted Ultraviolet Irradiation for Bonding of Lubricant Film on Magnetic Disks, IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG EUROPE 2014), HW-15 pp.3490-3491, Dresden, Germany May 4-8, 2014.

Hiroshi Tani, Hideyuki Takahashi, Shinji Koganezawa, Norio Tagawa, Tribological Properties of Ultrathin DLC-Coated Nanotextured Surface on a PET Film, World Tribology Congress 2013, Sep. 8-13, 2013, Torino, Italy, 116-1~116-4

H. Tani, N. Hirosumi, S. Koganezawa, N. Tagawa, Head-Media Clearance and Slider Wear on Disks with Chemically Bonded Lubricant, TMRC 2013, Aug. 11-13, 2013, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, JAPAN

H. Tani, K. Konishi, W. Norimatsu, N. Tagawa, Application of Vertically-aligned Carbon Nano-Tube Burnishing Slider in Cleaning Process of Magnetic Disk Surface, ASME 2013 Conference on Information Storage and Processing Systems, June 24-25, 2013, Santa Clara, USA, ISPS2013- 2840(P1-3)

Hiroshi Tani, Toshiya Mitsutome, Daisuke Kamei, Norio Tagawa, Relationship of Adhesion/Friction Forces and Slider Vibration in Surfing-Recording HDI System, 12th Joint MMM-Intermag Conference Chicago, USA, Jan. 14-18, 2013, HV-09

Hiroshi Tani, Toshiya Mitsutome, Norio Tagawa, Adhesion and Friction Behavior of Magnetic Disks with Ultrathin Perfluoropolyether Lubricant Films Having Different End-Groups Measured using Pin-on-Disk Test, Asia Pacific Magnetic Recording Conference 2012 Singapore, Nov. 14-16, 2012, CA-02.

H. Tani, T. Mitsutome, Y. Tsugiguchi, M. Kanda, N. Tagawa, Adhesion and friction behaviors of probes approaching a magnetic disk surface, INTERMAG2012, May 7-11 2012, Vancouver, Canada, May 7-11, 2012, HH-12

他 48 件

〔図書〕(計4件)

谷弘詞、磁気ディスク潤滑膜の紫外線処理、トライボロジスト、Vol.58、2013、p145-150.

谷弘詞、ヘッド・ディスク・インターフェースにおけるトライボロジーコーティング、月刊トライボロジー、No.305、2013、P41-43

谷弘詞、情報・通信産業を支えるトライボロジー材料、第17回関西大学先端科学シンポジウム講演集、2013、P19-23

谷弘詞、ヘッド・ディスク・インターフェースに関するナノトライボロジー、科学工業、第86巻、第12号、2012、P13-18.

〔産業財産権〕

○出願状況(計3件)

名称：防汚性物品

発明者：谷弘詞、桑原雄一、阿部啓介

権利者：旭硝子

種類：特許

番号：特願 2014-212923

出願年月日：2014/10/17

国内外の別：国内

名称：SYSTEMS AND METHODS FOR APPLYING ELECTRIC FIELDS DURING ULTRAVIOLET EXPOSURE OF LUBRICANT LAYERS FOR HARD DISK MEDIA

発明者：Hiroshi Tani, Yasuo Sakane

権利者：Kansai University, Western digital technologies

種類：Patent

番号：USP:14/147,739

出願年月日：2014/01/06

国内外の別：国外

名称：撥水撥油性物品

発明者：谷弘詞、白川大祐、石関健二

権利者：旭硝子

種類：特許

番号：特願 2013-053698

出願年月日：2013/03/15

国内外の別：国内

○取得状況(計0件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

谷 弘詞 (TANI, Hiroshi)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：40512702

(2)研究分担者

多川 則男 (TAGAWA, Norio)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：50298840