

平成21年 4月30日現在

研究種目：若手研究(A)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19686015  
 研究課題名（和文） 液体トライボ分子膜のパターニングによるマイクロナノ機構の潤滑特性の制御  
 研究課題名（英文） Tailoring Lubrication Characteristics of Micro/Nano-Mechanisms Using Patterned Molecularly Thin Liquid Lubricant Films  
 研究代表者  
 張 賀東(ZHANG HEDONG)  
 名古屋大学・大学院情報科学研究科・助教  
 研究者番号：80345925

## 研究成果の概要：

マイクロマシンや磁気ディスク装置などのマイクロナノ機構において、ナノ厚さの液体高分子潤滑膜を介した相対運動を精確かつ安定に実現するために、フォトマスクを介した紫外線(UV)照射を利用して、潤滑膜に微細なパターンを形成することにより潤滑特性を制御する方法を提案した。パターニング法として、固体表面にUV照射したのちに、潤滑膜を塗布する方法を新たに提案し、その有効性をシリコン表面と磁気ディスク表面において確認した。また、分子動力学シミュレーションにより、パターンの形成は、照射領域における固体表面と潤滑剤分子との極性相互作用の増加に伴う分子密度の増加に起因することを見出した。さらに、原子間力顕微鏡を用いたフォースカーブ測定により、UV照射時間の増加とともに、凝着力が増加するが、測定プローブと試料間の潤滑膜液架橋が形成されにくくなることを明らかにした。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,200,000	4,260,000	18,460,000
2008年度	2,900,000	870,000	3,770,000
総計	17,100,000	5,130,000	22,230,000

研究分野：ナノトライボロジー，光応用計測

科研費の分科・細目：機械工学，設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：トライボロジー，潤滑，磁気記録，ナノデバイス，パターニング，紫外線照射

## 1. 研究開始当初の背景

マイクロマシン，マイクロファブリケーション，遺伝子操作，ヘッド媒体インタフェース，などナノメートルの加工・運動・制御を対象とするナノテクノロジーの分野では，ナノメートルの相対運動を実用レベルで実現するために，表面相互間の固体接触を回避することが必須であり，単分子層の液体潤滑膜

(液体トライボ分子膜)を介した潤滑技術(ナノトライボロジー)に関心が高まっている。トライボ分子膜には，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，潤滑膜が表面に強固に固定されていること(自己保持機能)，かつ一旦破断した場合にも迅速に回復する流動性を有すること(自己修復機能)が

要求されている。これらの相矛盾する要求条件を両立させることは、相対運動の信頼性・耐久性を確保するための重要な課題となる。

トライボ分子膜の潤滑特性は、基本的には潤滑剤分子と固体表面分子との相互作用に支配されるため、相互作用の強度や分布を人工的に制御すれば、潤滑特性を制御・調整する効果が期待できる。これまでに、化学合成によって潤滑剤分子の特性を変化させる方法や、固体表面にマイクロ/ナノ構造を形成する(パターンニング)方法が検討されてきた。前者は、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。後者は、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。しかし、これまでの方法はプローブやビーム走査によってパターンを描画するもので、量産性が低いという問題があった。

## 2. 研究の目的

本研究では、量産性の高い方法として、液体トライボ分子膜表面を直接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(UV)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て、さらにフォトリソグラフィ技術(フォトマスクを介したUV照射)を導入し、UV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。本研究では、物理化学的な観点から、パターンニング生成メカニズムを学術的に解明することを第一の目的とし、さらにシリコン(Si)微細加工に基づくマイクロナノ機構の実用化の跛行性を打破するために、Si基板へ適用して、その実用性を評価することを第二の目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) パターンニング法の確立 パターンニング法については、固体表面に潤滑膜を塗布したのちに、UV照射する方法(潤滑膜へのUV照射法)に加えて、Si基板には酸化層が形成されている特性を考慮して、固体表面に直接UVを照射したのちに、潤滑膜を塗布する方法(固体表面へのUV照射法)も新たに検討した。この2種類の方法について、UV照射時間

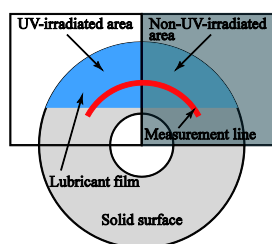


図1 UV照射によるパターン形成の確認方法。

や分子膜の分子末端基の種類などをパラメータにして、パターン形成の有効性を定量的に評価した。

(2) パターンニングのメカニズムの解明 潤滑膜のパターンニングは、分子間相互作用を制御した結果であるため、パターンニングのメカニズム解明や特性評価には、ミクロな視点からの分子シミュレーションが有効である。そこで、直鎖状の潤滑剤高分子をばねとビーズ要素の結合と見なすばねビーズモデルに基づく分子動力学法を導入して、UV照射による相互作用状態の変化と分子流動の関係を再現し、シミュレーションによりパターンニングのメカニズムや支配要因などを解明した。

(3) 力学特性の測定 パターンニングにより分子潤滑膜の力学特性を調整する効果が期待できる。そこで、走査プローブ顕微鏡(scanning probe microscopy: SPM)を用いて、垂直方向における凝着特性を測定し、UV照射の効果を定量化した。

## 4. 研究成果

(1) パターンニング法の確立 分子膜のパターンニング法として、潤滑膜へのUV照射法に加えて、固体表面へのUV照射法も新たに提案するとともに、その有効性をシリコン表面と磁気ディスク表面において確認した。詳細は以下の通りである。

パターンニング法の有効性を確認するため

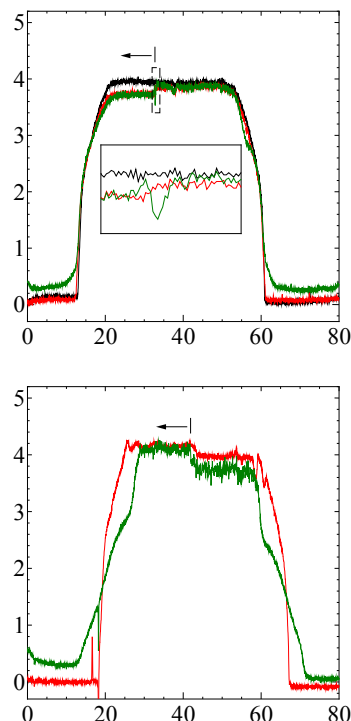


図2 図1に示した方法を用いて測定した膜厚分布の経時変化の結果。(a) 潤滑膜へのUV照射法(挿入図は破線の枠内部分の拡大図)、(b) 固体表面へのUV照射法。

に、図1に示すように、フォトマスク上に形成した正方形の透過領域と不透過領域を利用して、試料（潤滑膜付き固体表面あるいは潤滑膜なし固体表面）の左半分のみをUV照射し、走査型エリプソメータを用いて円弧状の線に沿って膜厚の経時変化を測定した。潤滑膜へのUV照射法および固体表面へのUV照射法を適用した結果をそれぞれ図2(a), (b)に示す。ここでは、固体表面としては、シリコン表面を、また潤滑剤としては、磁気ディスク表面に実用されているPFPE系高分子潤滑剤のうち、UV吸収率が高いAM3001を用いた。図2(a)に示した潤滑膜へのUV照射の場合では、UV照射前には、潤滑膜は均一に分布していたが、UV照射後には、照射領域における膜厚が減少して非照射領域における膜厚より低くなった。照射・非照射領域の境界付近（破線の枠内）における膜厚分布の経時変化を、拡大して図2(a)中の挿入図に示す。UV照射47.5h経過後には、潤滑膜の山と谷がそれぞれ照射側と非照射側に形成されたことがわかる。この山と谷の凹凸構造は、潤滑剤分子は時間経過とともに非照射領域から照射領域へ流動する結果であり、磁気ディスク表面においても同様に観測された。また、このような分子流動が生じる領域の長さ（拡散長さ）は0.1mmオーダーで、UV照射・非照射領域の線幅（フォトマスク上のUV透過領域と不透過領域の線幅）を拡散長さより小さくすれば、非照射領域より照射領域の膜厚が厚くなり、潤滑膜の凹凸パターンを形成できることを確認した。一方、図2(b)に示した固体表面へのUV照射の場合では、塗膜直後から照射領域の膜厚は非照射領域の膜厚より厚くなっており、47.5h経過後にはその膜厚の差が若干大きくなった。この理由として、UVあるいはUV照射によって発生するオゾンの洗浄効果により、照射領域の固体表面エネルギーが増加し、潤滑膜の親和性が高くなるために、塗布される潤滑膜が厚くなることが考えられる。固体表面へのUV照射法を利用すれば、潤滑膜へのUV照射法と同様に、非照射領域より照射領域の膜厚が厚いという潤滑膜の凹凸パターンを形成できることを確認した。一方潤滑膜へのUV照射法とは異なり、固体表面へのUV照射法は、UV吸収率が低い潤滑剤PFPE Z03にも適用可能で、潤滑剤の特性に依存しない高い汎用性を有す

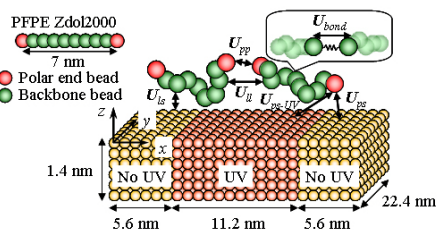


図3 分子動力学シミュレーションモデル。

ることを明らかにした。さらに、固体表面へのUV照射法について、膜厚をパラメータとした表面エネルギーの測定により、凹部（非照射領域）より凸部（照射領域）の表面エネルギーが高いが、凹部と凸部の分離圧が釣り合っていることを明らかにし、照射・非照射領域における分離圧の勾配が凹凸構造形成の駆動力であることを定量的に確認した。

(2) パターニングのメカニズムの解明分子動力学法を用いて、固体表面における分子潤滑膜の分布を再現するとともに、UV照射による潤滑剤極性末端基と固体表面との相互作用の増加が潤滑膜の分布に及ぼす影響を評価した。シミュレーションモデルを図3に示す。液体潤滑剤分子については、Zdol2000を対象として、ばねで連結された10個のビーズにより表した。液体潤滑剤分子同士の相互作用としては、すべてのビーズ間にLennard-Jones (LJ) ポテンシャル  $U_{ll}$ 、末端ビーズ間に短距離引力ポテンシャル  $U_{pp}$ 、および同一PFPE分子内の隣接する2つのビーズ間に線形ばねポテンシャル  $U_{bond}$  を付与した。固体表面は、炭素原子を単純格子状に配置することにより表した。固体表面と液体潤滑剤分子との相互作用としては、原子とビーズ間にLJポテンシャル  $U_{ls}$ 、またUV非照射領域の原子と末端ビーズ間に短距離引力ポテンシャル  $U_{ps}$ 、UV照射領域の原子と末端ビーズ間に短距離引力ポテンシャル  $U_{ps-UV}$  を与えた。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UV照射により顕著に増強される現象を確認しているため、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  $U_{ps-UV}$  を大きく設定することにより、UV照射の効果をモデル化した。シミュレーションでは、まず203個のPFPE分子を固体表面に配置して厚さ約2nmの潤滑膜を形成し、つぎに局所的なUV照射により相互作用状態を変化させ、その後はPFPE潤滑膜の分布を経時的に計算した。個々のビーズの運動ランジュバン方程式を解くことにより再現した。

UV照射前後における潤滑膜の平衡状態のスナップショットをそれぞれ図4(a)と(b)に示す。照射前には、潤滑膜が均一に分布しているが、照射後には、非照射領域より照射領域の膜が厚くなり、凹凸構造が形成された。この結果は前述の実験結果と定性的に一致することから、計算手法およびプログラムの妥当性が確認できた。固体表面からの距離に対する潤滑剤ビーズの数密度分布を図5に示す。照射前には、極性末端ビーズの数密度は

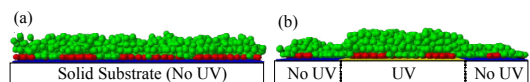


図4 平衡状態における潤滑膜分布のスナップショット。(a) UV照射前、(b) UV照射後。

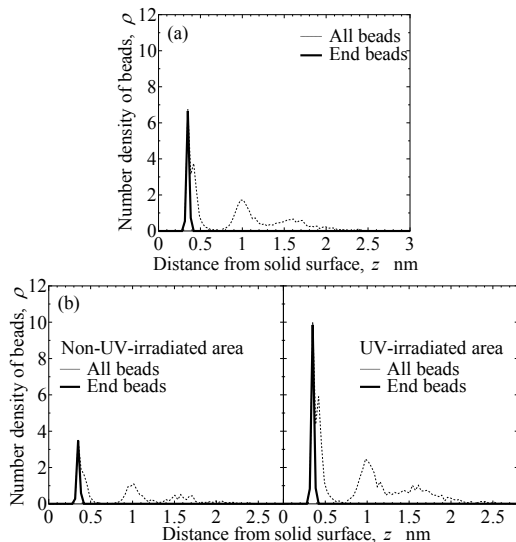
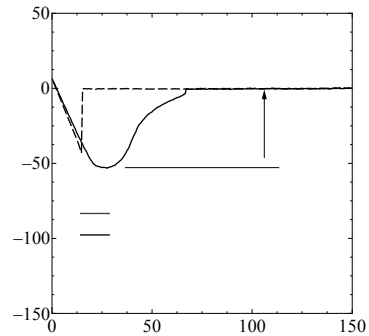


図5 潤滑剤ビーズの数密度分布. (a) UV 照射前, (b) UV 照射後.

固体表面近傍のみにピークを示しており、潤滑膜が単分子層であることがわかる。照射後については、極性末端ビーズの数密度のピーク値に着目すると、非照射領域における減少および照射領域における増大が観測されるが、ピークの位置もピークの数も変化していない。これは、UV 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が、単分子層はそのまま維持されていることを示している。すなわち、単層分子膜の場合には、凹凸構造は、照射領域における分子の積層ではなく、分子の存在形態の変化に起因するものと考えられる。図3に示したUV照射領域における個々の分子の扁平率（分子平均自乗半径の水平成分  $R_{xy}^2$  と鉛直成分  $R_z^2$  の比）を計算した結果、照射前の扁平率の平均値は 1.50 であったのに対して、照射後は 0.81 に減少したことがわかる。すなわち、UV 照射により、照射領域の分子密度が増加するとともに、高分子が膜厚方向に伸びるようになり、それに起因して照射/非照射領域に膜厚の差（凹凸構造）が生じると解釈される。

(3) 力学特性の測定 SPM を用いたフォースカーブ測定により、UV 照射が単層分子潤滑膜の凝着特性に及ぼす効果を評価した。プローブとしては、まず先端半径 10 nm の市販品を用いたが、試料表面との接触面積が小さいため凝着力が小さく、高精度な測定が困難であった。接触面積を大きくするため、プローブ先端に直径 30  $\mu\text{m}$  のガラス球を接着したが、静電気やガラス球の表面粗さの影響のため安定な測定ができなかった。そこで、先端半径を 10 nm から 100 nm に磨耗させたプローブを自作し、高精度・高再現性のデータの採取に成功した。代表例として、UV 照射なしと照射 80 s の場合におけるフォースカーブの測定結果を、それぞれ図 6(a), (b) に示す。



なお、潤滑剤としては PFPE AM3001 を用い、また UV 照射前の潤滑膜の初期膜厚は 2.5 nm に統一した。分離過程については、UV 照射により、凝着力が増大するとともに、フォースカーブが急峻になり、メニスカス液架橋の伸展が観測されなくなることが特徴的である。

UV 照射時間に対する凝着力の変化を定量的に評価した結果を○印で図7に示す。参考のために、UV 照射時間に対するボンド膜厚の変化も□印で図7に示す。ボンド膜厚は、ディスク表面に固定されている潤滑分子の平均厚さで、潤滑膜を溶媒を用いて洗浄してから測定した。図7より、UV 照射時間の増大に伴い、ボンド膜厚と凝着力がともに増大したことがわかる。図6からわかったように、液架橋が UV 照射により形成されにくくなり、また潤滑膜の表面エネルギーも UV 照射によ

り大幅に減少することを確認しているため、メニスカス力は小さくなることが予想できる。それにも関わらず、凝着力が増大し原因としては、UV照射により、潤滑膜の流動性が減少したこと、固体的な特性が顕在化したこと、ディスクからの表面力の影響が増大したこと、などが考えられるが、詳細は今後の検討課題である。

#### 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11件)

- ① 張賀東, 三矢保永, 不破暁, 藤川陽介, 福澤健二, 磁気ディスク表面単分子層潤滑膜における流動分子と固定分子の摩擦特性, 日本機械学会論文集(C編), 75巻, pp. 178-183, 2009, 査読有.
- ② S. Ogata, H. Zhang, K. Fukuzawa, Y. Mitsuya, Quantification of the Surface Morphology of Lubricant Films With Polar End Groups Using Molecular Dynamics Simulation: Periodic Changes in Morphology Depending on Film Thickness, ASME Journal of Tribology, Vol. 130, pp. 022301-1-9, 2008, 査読有.
- ③ Y. Mitsuya, H. Zhang, J. Ohgi, K. Fukuzawa, Experimental Comparisons of Spreading and Replenishment Flows of Molecularly Thin Lubricant Films Coated on Magnetic Disks, IEEE Transactions on Magnetism, Vol. 44, pp. 3641-3644, 2008, 査読有.
- ④ H. Zhang, Y. Mitsuya, A. Fuwa, Y. Fujikawa, K. Fukuzawa, Effect of Thermal Bonding on Frictional Properties of Monolayer Lubricant Films Coated on Magnetic Disk Surfaces, IEEE Transactions on Magnetism, Vol. 44, pp. 3637-3640, 2008, 査読有.
- ⑤ 張賀東, 三矢保永, 工藤由貴, 福澤健二, 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), 日本機械学会論文集(C編), 74巻, pp. 970-977, 2008, 査読有.
- ⑥ 張賀東, 三矢保永, 藤川陽介, 不破暁, 賀銀波, 福澤健二, 磁気ディスク表面における潤滑剤分子の配列構造の形成に伴う摩擦特性の変化, 日本機械学会論文集(C編), 74巻, pp. 162-168, 2008, 査読有.
- ⑦ H. Zhang, Y. Mitsuya, Y. Fujikawa, A. Fuwa, Y. He, K. Fukuzawa, Changes in Friction Properties of Monolayer Lubricant Films Induced by Development

of Molecules' Bonding, Tribology Letters, Vol. 28, pp. 163-170, 2007, 査読有.

- ⑧ H. Zhang, T. Banno, Y. Mitsuya, K. Fukuzawa, Direct Visualization of Molecularly Thin Lubricant Films Using Low-Coherence Phase-Shifting Interferometry, IEEE Transaction on Magnetism, Vol. 43, pp. 3699-3704, 2007, 査読有.
- ⑨ Y. He, Y. Fujikawa, H. Zhang, K. Fukuzawa, Y. Mitsuya, Evaluations of Tribological Characteristics of PFPE Lubricants on DLC Surfaces of Magnetic Disks, Tribology Letters, Vol. 27, pp. 1-11, 2007, 査読有.
- ⑩ 張賀東, 三矢保永, 坂野貴裕, 福澤健二, 低コヒーレンス位相シフト干渉法を用いたナノ潤滑膜の三次元画像計測, 日本機械学会論文集(C編), 73巻, pp. 1862-1868, 2007, 査読有.
- ⑪ H. Zhang, Y. Mitsuya, M. Yamada, K. Fukuzawa, Measurement of Spreading Characteristics of Molecularly Thin Lubricant Films over Grooved Solid Surfaces Based on Diffraction Simulations, Microsystem Technologies, Vol. 13, pp. 895-904, 2007, 査読有.

[学会発表] (計14件)

- ① H. Zhang, Y. Mitsuya, Y. Fujikawa, K. Fukuzawa, Effect of Solvents on Frictional Properties of Monolayer Lubricant Films Coated on Magnetic Disk Surfaces, The 5th China International Symposium on Tribology (CIST 2008), 2008.9.25, Beijing, China.
- ② 滝本泰樹, 張賀東, 福澤健二, 伊藤伸太郎, 磁気ディスク表面における単分子層液体潤滑膜の凝着特性に及ぼす紫外線照射の効果, トライボロジー会議 2008 秋, 2008.9.17, 名城大学.
- ③ 小松新始, 張賀東, 伊藤伸太郎, 福澤健二, ナノ潤滑膜のパターニングにおける潤滑剤極性末端基と固体表面の相互作用の影響, トライボロジー会議 2008 秋, 2008.9.16, 名城大学.
- ④ H. Zhang, Y. Mitsuya, Y. Kudo, K. Fukuzawa, Modification of Interactions between Molecularly Thin Lubricant Films and Magnetic Disk Surfaces Using Ultraviolet Irradiation: Effect of End-Group Functionality, 34th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 2008.9.6, Lyon, France.

- ⑤ 不破暁, 藤川陽介, 張賀東, 三矢保永, 福澤健二, 磁気ディスク表面における単分子層潤滑膜の摩擦特性に及ぼす溶媒の効果, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008. 8. 5, 横浜国立大学.
- ⑥ 滝本泰樹, 張賀東, 伊藤伸太郎, 福澤健二, パターン状に分布させた固定分子潤滑膜表面における流動分子の挙動解明, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008. 8. 4, 横浜国立大学.
- ⑦ Y. Mitsuya, H. Zhang, J. Ohgi, K. Fukuzawa, Experimental Comparisons of Spreading and Replenishment Flows of Molecularly Thin Lubricant Films Coated on Magnetic Disks, IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2008), 2008. 5. 5, Madrid, Spain.
- ⑧ H. Zhang, Y. Mitsuya, A. Fuwa, Y. Fujikawa, K. Fukuzawa, Effect of Thermal Bonding on Frictional Properties of Monolayer Lubricant Films Coated on Magnetic Disk Surfaces, IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG 2008), 2008. 5. 5, Madrid, Spain.
- ⑨ 小松新始, 張賀東, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 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分子動力学シミュレーション, 日本機械学会 IIP2008 情報・知能・精密機器部門講演会, 2008. 3. 18, 東京工業大学大岡山キャンパス.
- ⑩ 大島夕佳, 張賀東, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 紫外線照射による液体分子潤滑膜のパターニングのメカニズム, 日本機械学会 IIP2008 情報・知能・精密機器部門講演会, 2008. 3. 17, 東京工業大学大岡山キャンパス.
- ⑪ 工藤由貴, 張賀東, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 磁気ディスク表面における液体分子潤滑膜の減耗・修復特性に及ぼす紫外線照射の効果, 日本機械学会 IIP2008 情報・知能・精密機器部門講演会, 2008. 3. 17, 東京工業大学大岡山キャンパス.
- ⑫ 小松新始, 張賀東, 伊藤伸太郎, 福澤健二, 分子動力学法を用いた化学的テクスチャ表面における極性高分子薄膜の分布

シミュレーション, 日本機械学会東海支部第 57 期総会・講演会, 2008. 3. 11, 名古屋大学.

- ⑬ H. Zhang, Y. Mitsuya, Y. Fujikawa, A. Fuwa, Y. He, K. Fukuzawa, Changes in Friction Properties of Monolayer Lubricant Films Induced by Development of Molecules' Bonding, ASME/STLE International Joint Tribology Conference 2007, 2007. 10. 24, San Diego, USA.
- ⑭ 不破暁, 藤川陽介, 張賀東, 三矢保永, 賀銀波, 福澤健二, アニールによる磁気ディスク表面ナノ潤滑膜の固定層形成と摩擦特性の変化, トライボロジー会議東京 2007-5, 2007. 5. 28, 東京国立リビック記念青少年総合センター.

[産業財産権]

○取得状況 (計 2 件)

①

名称: 記録媒体, 記録装置, 及び記録媒体製造方法

発明者: 三矢保永, 張賀東, 福岡夏子, 福澤健二

権利者: 名古屋大学

種類: 特許

番号: 第 4092407 号

取得年月日: 2008. 3. 14

国内外の別: 国内

②

名称: 潤滑膜の評価装置

発明者: 三矢保永, 張賀東, 本橋弘行

権利者: 名古屋大学, 株式会社交洋製作所

種類: 特許

番号: 第 3975450 号

取得年月日: 2007. 6. 29

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 賀東 (ZHANG HEDONG)

名古屋大学・大学院情報科学研究科・助教

研究者番号: 80345925