

## バルク理論によるナノメニスカス架橋の挙動解析

川口 雅弘\* 三尾 淳\*

## Application of Bulk Theory to the Nano-Meniscus Formation

Masahiro Kawaguchi\*, Atsushi Mitsuo\*

According to demands for downsizing of microelectromechanical systems (MEMS) applications, liquid layers to protect a surface from tribological problems have become as thin as a monolayer. Even though the thickness is molecularly thin, Quantum Mechanics such as the Molecular Dynamics method (MD) should be used to estimate or calculate a meniscus formation of liquid molecules, because the meniscus formation must be dominated by the movement of each liquid molecule. However, a simulation of the meniscus formation by using methods such as MD or Monte Carlo method (MC) take too much calculation time. In addition, this simulation time can show only early stage of the meniscus formation, so estimations of the practical phenomenon by using simulations such as MD and MC are inconvenient. In this study, the nano-meniscus formation of the film is calculated by the equations of continuity in order to make sure that the calculation of the bulk theory, which is used for the practical estimation, should be applicable to the molecularly thin liquid lubricant film. From the comparison of the calculation results with the experimental results, we can find that there are some agreements between these results. Calculation using bulk theory is very convenient for verifying the rough estimation of the practical phenomenon.

キーワード: ナノメニスカス架橋, メニスカス高さ, バルク理論, 連続の式

Keywords: Nano-meniscus, Meniscus height, Bulk theory, Equation of continuity

## 1. はじめに

現在, あらゆる機械要素部品の微小化に伴い, 表面保護および改質を目的とした液膜もその厚さが液体分子の大きさを無視することができないほど薄い, いわゆる分子層厚さとなってきた。このような液体超薄膜の潤滑流動特性は液膜を構成する潤滑分子の動きに大きく依存することから, その挙動は量子力学的見地から解析することが一般的である。近年, 液膜挙動解析は分子動力学法やモンテカルロ法, 粒子法などにより精力的に行われている<sup>(1)</sup>。しかしこれらの手法は液体分子一つ一つの挙動を計算する必要があるため, 十分な計算処理能力を有するコンピュータが必要となる, 計算量が膨大となる(計算が数週間~数ヶ月にわたる), などの問題点がある。また, 模擬する現象の実表現時間が  $10^{-6}$ ~ $10^{-12}$  秒と非常に短いため, 実際の測定結果と単純に比較することが難しい。そのため, 量子力学的手法を用いた液膜設計はコスト, 時間, 結果の実用性の観点から簡便ではないといえる。一方, 連続体力学による挙動解析は非常に簡便であるが, 分子層厚さの液膜に対してバルク理論をどこまで適用できるかが重要な課題となるため, 実験結果との相関性を早急に検討する必要がある<sup>(2)</sup>。

液体超薄膜の挙動で問題視される現象の一つに, ナノメニスカス現象が上げられる<sup>(3)~(8)</sup>。ハードディスクでは, 記

録ヘッドと磁気ディスクとの間にナノメニスカス架橋が形成することで, 動作時にかかる静摩擦力が負荷荷重の数倍から十数倍となるため, 装置の安定作動に大きな影響を及ぼす。筆者はこの点に着目して, 分子層厚さの液膜のナノメニスカス現象に関する実験的研究を精力的に行ってきた<sup>(9)</sup>。本研究では, 著者らの研究<sup>(9)</sup>の続報的成果として, 連続体力学に基づくナノメニスカス現象の挙動解析を行い, これまでの実験結果と照らし合わせることで分子層厚さの液膜に対するバルク理論の適用性を検討することを目的とした。

## 2. 実験概要

ナノメニスカス架橋は, 磁気記録用ディスク(Diamond Like Carbon; DLC 保護膜/磁性膜/ガラス基板)上に PFPE (Perfluoropolyether)液膜を 1~4nm 程度塗布した試料表面(平面)に, 鋼球圧子(球面)を押し付けることで形成した。図1にメニスカス架橋の概略図を示す。図のように球面-平面間にメニスカス架橋が存在する場合, 2面間に作用する凝着力および液架橋の高さ(メニスカス高さ)は, 系の内部エネルギー変化, すなわち 2面間の接触時間に依存することが実験的に明らかとなっている。そこで本研究では, 2面間の接触時間をパラメータとして, 2面間に作用する凝着力と2面間距離の関係を変位制御型超微小荷重試験機<sup>(10)</sup>により測定した。図2に典型的な実験結果を示す。実験ではまず, 鋼

\* 先端加工グループ

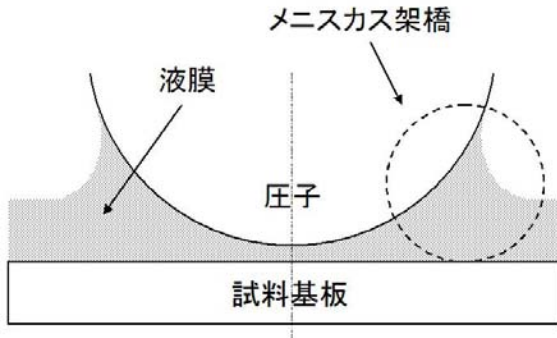


図1. メニスカス架橋の概略図

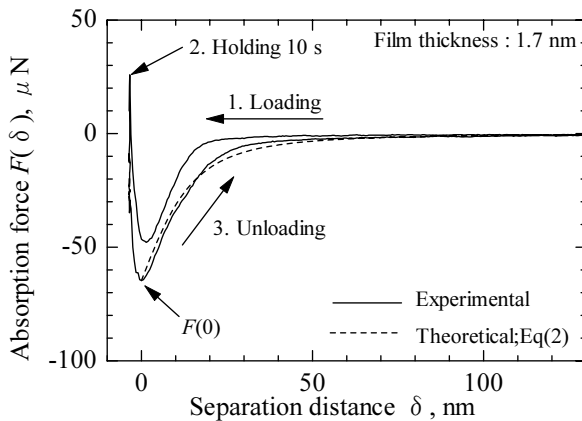


図2. 典型的な凝着実験結果

球圧子を試料表面へ一定速度で近づける>Loading)。鋼球圧子が試料表面にある程度近づくと、2面間にメニスカス架橋が形成され、凝着力が発生する。2面間が接触した後、更に鋼球圧子を試料表面に数nm押し付け、負荷状態を一定時間保持する>Holding)。その後鋼球圧子と試料表面を一定速度で引き離す>Unloading)。鋼球圧子と試料表面が点接触する時、2面間に作用する凝着力は最大(F(0))となる。2面間距離の増加に伴い凝着力は徐々に小さくなり、最後にメニスカス架橋は破断する(凝着力は0)。2面を引き離す時の凝着力と2面間距離の関係は、後述する(2)式によって表すことができる。本研究では、参考文献(9)の手法を用いて2面間接触時のメニスカス架橋の高さを算出し、接触時間との関係を定量化した。

### 3. バルク理論に基づくメニスカスモデル

**3.1 基礎式の導入** メニスカス架橋の拡散成長をバルク理論の見地から考えた概略図を図3に示す。今、圧子周囲の液膜が拡散してメニスカス架橋を形成すると仮定すると、液膜はメニスカス架橋形成領域(①)、メニスカス架橋周囲の膜厚減少領域(②)、メニスカス架橋から離れた膜厚一定領域(③)に分けることができ、液膜の拡散は各領域の圧力差によって生じると考えることができる。

メニスカス架橋部の全自由エネルギー $W_T$ が、メニスカス架橋形成に伴う自由エネルギー $W_M$ および液膜-試料基板

表1. モデル計算に用いた数値

$\gamma_L$ (N/m)	$\eta$ (Pa·s)	$R$ ( $\mu\text{m}$ )	$A_{ALC}$ (J)	$r_\infty$ ( $\mu\text{m}$ )
$24.3 \times 10^{-3}$	$145 \times 10^{-3}$	500	$-6.0 \times 10^{-20}$	5000

間に働くファンデルワールス自由エネルギー $W_D$ によって表されると仮定すると、 $W_T$ は以下のように表すことができる。

$$W_T = W_M + W_D = \left( -4\pi R \gamma_L + \frac{A_{ALC} R}{6d^2} \right) \left( \sqrt{\delta^2 + (h_M + d)^2} - \delta \right) \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここで、 $\gamma_L$ は液体の表面張力、 $A_{ALC}$ は液体とその周囲環境で定まる材料定数(Hamaker constant)、 $R$ は球面の曲率半径、 $\delta$ は球面-平面間距離、 $h_M$ はメニスカス架橋の高さ、 $d$ は液体膜厚である。また、球面-平面間に働く凝着力 $F(\delta)$ は、 $\delta$ に関する $W_T$ の偏微分で与えることができる。

$$F(\delta) = \frac{\partial W_T}{\partial \delta} = \left( 4\pi R \gamma_L - \frac{A_{ALC} R}{6d^2} \right) \left( \frac{\delta}{\sqrt{\delta^2 + (h_M + d)^2}} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots(2)$$

領域①に働く負圧 $p_c$ は、球面と平面が接触する時( $\delta = 0$ )の凝着力 $F(0)$ を用いて以下のように表すことができる。

$$p_c = \frac{F(0)}{2\pi R(h_M + d)} = \left[ 2\gamma_L - \frac{A_{ALC}}{12\pi d^2} \right] / (h_M + d) \quad \dots\dots\dots(3)$$

(3)式の右辺において、表面張力の項は毛細管圧力(Capillary pressure)、Hamaker定数の項は分離圧力(Disjoining pressure)と呼ばれる<sup>(2)</sup>。

領域②、③にそれぞれ働く負圧 $p_{wd}$ 、 $p_d$ は分離圧力を用いて、それぞれ以下のように表すことができる。

$$p_{wd} = -\frac{A_{ALC}}{6\pi d_1^3} \quad \dots\dots\dots(4)$$

$$p_d = -\frac{A_{ALC}}{6\pi d^3} \quad \dots\dots\dots(5)$$

ここで、 $d_1$ はメニスカス周囲部の液体膜厚である。一方、領域②から①へ拡散する液体流量 $q_{01}$ 、領域③から②へ拡散する液体流量 $q_{12}$ は、液体の粘性係数 $\eta$ を用いて以下のように表すことができる。

$$q_{01} = \frac{2\pi d_1^3}{3\eta \ln(r_1/r_0)} (p_c - p_d) \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$q_{12} = \frac{2\pi d^3}{3\eta \ln(r_\infty/r_1)} (p_{wd} - p_d) \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここで、 $r_0$ 、 $r_1$ 、 $r_\infty$ はそれぞれ、領域①までの投影半径、領域②までの投影半径、液膜形成端までの投影半径である。拡散現象過程における液膜の体積保存を仮定し、領域②に関する連続の式を考えると

$$q_{01} - q_{12} = -\pi(r_1^2 - r_0^2) \frac{\partial d_1}{\partial t} \quad \dots\dots\dots(8)$$

(6)、(7)式を(8)式に代入すると

$$-\pi(r_1^2 - r_0^2) \frac{\partial d_1}{\partial t} = \frac{2\pi}{3\eta} \left( \frac{d_1^3}{\ln(r_1/r_0)} (p_c - p_{wd}) - \frac{d_3}{\ln(r_\infty/r_1)} (p_{wd} - p_d) \right) \quad \dots\dots\dots(9)$$

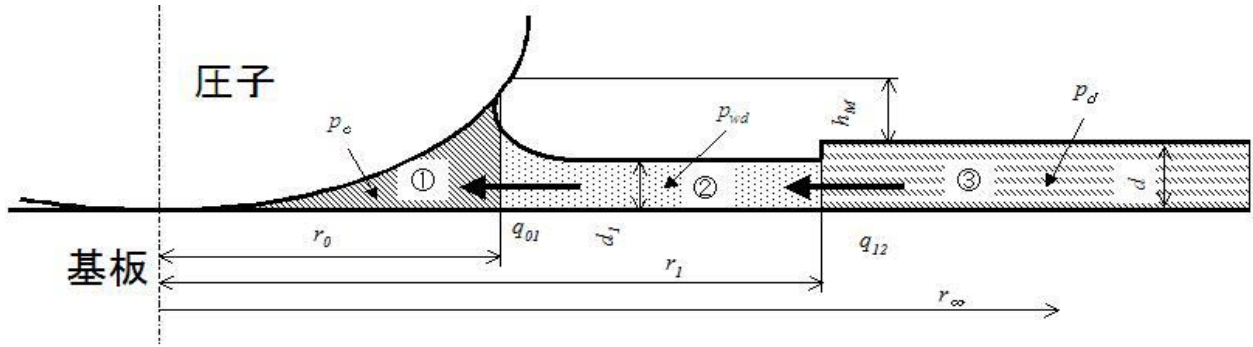


図3. メニスカスモデルの概略図

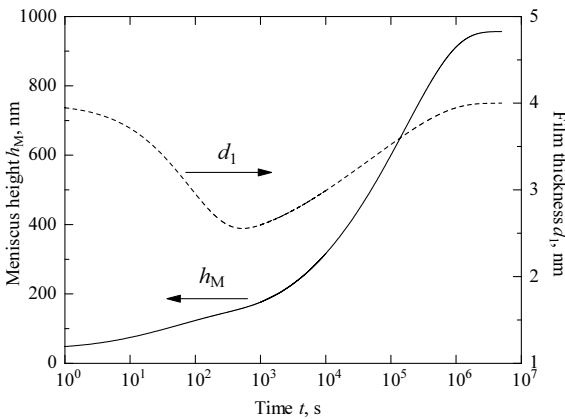


図4.  $h_M$  と  $d_1$  の収束

また、領域①に関する連続の式を考えると

$$q_{01} = 2\pi R(h_M + d) \frac{\partial h_M}{\partial t} \dots\dots\dots(10)$$

(6)式を(10)式に代入すると

$$(h_M + d) \frac{\partial h_M}{\partial t} = \frac{d_1^3}{3\eta R \ln(r_1/r_0)} (p_c - p_{wd}) \dots\dots\dots(11)$$

得られた式を用いて、 $h_M$  の時間変化を計算し、実験結果を比較した。

**3.2 モデルの初期条件と計算手法** 幾何学的関係より、メニスカス架橋の投影半径  $r_0$  は  $h_M$  を用いて以下のように表すことができる。

$$r_0^2 = 2R(h_M + d) \dots\dots\dots(12)$$

一方、メニスカス架橋周囲の膜厚減少領域の投影半径  $r_1$  は、メニスカス架橋の成長に伴い大きくなることが予測できるが、定量値を与えるための理論的根拠が乏しい。そこで  $r_1$  は  $r_0$  に比例依存すると仮定し、その比例定数を  $(r_1/r_0)=5$  とした。モデル計算に用いた数値を表1に示す。計算において、これらの数値は一定とした。膜厚一定領域の投影半径  $r_\infty$  は  $5000\mu\text{m}$  とした。この値はメニスカス架橋の大きさと比較して十分大きいといえる。

(3), (4), (9), (11)式を見ると、 $h_M$ ,  $d_1$ ,  $p_c$ ,  $p_{wd}$  はそれぞれが依存した関係となっていることがわかる。そこで本研究では  $h_M=d_1=d$  を初期条件として、(3), (4), (9), (11)式を差分法により計算し、 $h_M$  および  $d_1$  の時間変化を定量化し

た。

**3.3  $h_M$  と  $d_1$  の収束** 初期膜厚  $4\text{nm}$  の場合における、 $h_M$  および  $d_1$  の計算結果を図4に示す。図より、 $h_M$  は時間に伴って徐々に増加し、約  $970\text{nm}$  で収束することがわかる。この収束値はバルク理論に基づき計算できるメニスカス高さ(約  $977\text{nm}$ )とほぼ一致する。一方、 $d_1$  は時間に伴い最初は減少((8)式より  $(\partial d_1/\partial t) > 0$  の時に  $q_{01} > q_{12}$ )し、極小値( $(\partial d_1/\partial t) = 0$  の時に  $q_{01} = q_{12}$ )を取った後、増加( $(\partial d_1/\partial t) < 0$  の時に  $q_{01} < q_{12}$ )して初期膜厚  $4\text{nm}$  に収束することがわかる。本モデル計算では、 $h_M$  および  $d_1$  が収束するまでに掛かる時間が約  $100$  万秒(11~12日程度)であった。ナノメートルオーダーの液膜の拡散現象は、収束するまでに数日~数週間かかることが実験的に報告されていることから、本モデルは実際の現象と十分比較し得ると判断できる。

**4. 結果と考察**

計算結果と実験結果の比較を図5に示す。図より、実験値は全体的に計算値より大きい傾向となった。このような結果となった原因のひとつとして、鋼球圧子表面への液膜付着の影響が挙げられる。図2に示したように、液膜の膜厚が  $1.7\text{nm}$  にもかかわらず、負荷曲線における凝着力は2面間距離が約  $20\text{nm}$  程度のところから検出された。この事実には、この時点からメニスカス架橋の形成が始まったことを意味する。今回の凝着実験では用いた装置の構成上、2面間距離のゼロ点あわせのために、実験を行う前に鋼球圧子と試料表面を一度接触させる必要がある。その際、鋼球圧子表面に付着した液膜が、凝着実験における凝着力と2面間距離の関係に影響を及ぼし、その結果メニスカス架橋が大きくなったと考えられる。図5のような結果となったもうひとつの原因として、負荷過程におけるメニスカス架橋の成長が挙げられる。凝着実験では接触状態の保持・除荷過程だけでなく、負荷過程が入るため、負荷中にメニスカス架橋が形成・成長する。そのため、接触状態の保持時にはすでにある程度のメニスカス架橋が形成していると考えられる。しかし、負荷過程におけるメニスカス架橋の成長を定量化することは困難である。そこで本研究では、凝着実験により得られた凝着力と2面間距離の関係における負荷曲線に着目し、凝着力が作用し始める2面間距離から初期

表2. 鋼球圧子への液膜付着の推定

$d$ (nm)	1.2	1.7	3.1	4.0
$h_{M(t=0)}$ (nm)	5.0	20.0	45.0	60.0

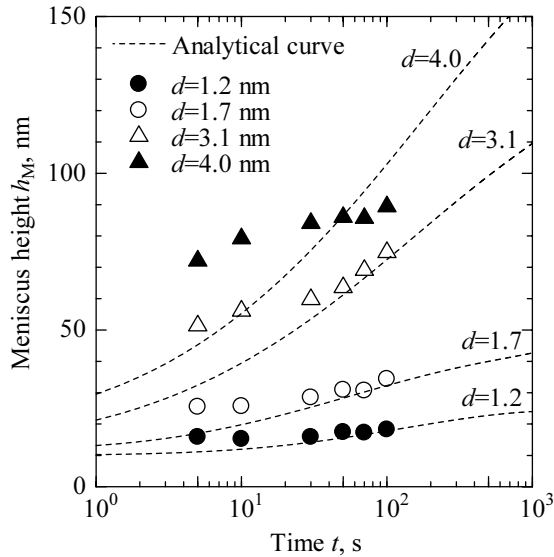
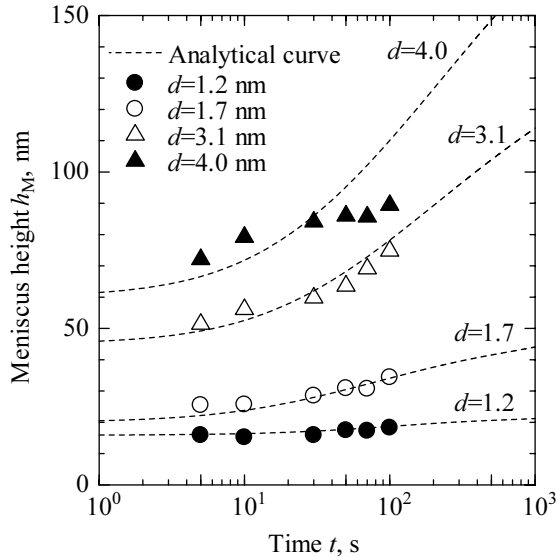


図5. 計算と実験との比較

図6. 鋼球圧子表面への液膜付着を考慮した  
計算と実験との比較

メニスカス高さ  $h_{M(t=0)}$  を測定した。各膜厚における  $h_{M(t=0)}$  をまとめた結果を表2に示す。また、計算における初期条件を  $h_M = h_{M(t=0)}$ ,  $d_1 = d$  として再計算を行い、実験結果と比較した。

再計算結果と実験結果の比較を図6に示す。計算結果と実験より得られたメニスカス高さはよく一致したことから、鋼球圧子表面への液膜付着を考慮することで、計算に

より実験結果の傾向をある程度示すことができたといえる。しかし、膜厚 4nm のデータにおける高保持時間側の結果を比較すると、計算結果の方が実験結果よりかなり大きなメニスカス高さとなった。この原因として、前述した負荷過程におけるメニスカス架橋の成長の影響の他に、負荷時の鋼球圧子および試料表面の変形の影響などが考えられる。これらの影響をモデル式に導入することで、より精度の高い計算を達成することができる可能性がある。また、実験装置の制約上、今回の実験における最大保持時間は100sであった。数時間～数日のオーダーでメニスカスの成長を保持・観測できる装置を開発することが今後の課題のひとつである。

## 5. まとめ

本研究では、バルク理論に基づいたナノメニスカス架橋の拡散成長モデルを構築し、挙動解析を行った。さらに解析結果と実験結果を比較・検討した。その結果、提案するモデルにより実験結果の傾向をある程度示すことがわかった。提案するモデルは、簡便なモデルとして液膜設計に十分有効であると考えられる。より精度の高いモデルを構築するためには、更なる影響因子をモデルに導入することが必要である。

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり御指導、御鞭撻を賜りました、長岡技術科学大学田中紘一名誉教授および東京大学加藤孝久教授に深く御礼申し上げます。

(平成 18 年 10 月 20 日受付, 平成 18 年 11 月 22 日再受付)

## 文 献

- (1) For example, Xiaoding Ma : "Spreading of Perfluoropolyalkylether Films on Amorphous Carbon Surface", Ph. D. thesis of Carnegie Mellon University (1998)
- (2) J. N. Israelachvili, 近藤保・大島広行訳 : 「分子間力と表面力」, 朝倉書店
- (3) C. Gao, P. Dai, A. Homola and J. Weiss : "Meniscus Force and Profile: Theory and Its Applications to Liquid-Mediated Interface", ASME J. Tribology, 120, 358 (1998)
- (4) H. Tian and T. Matsudaira : "The Role of Relative Humidity, Surface Roughness and Liquid Build-Up on Static Friction Behavior of the Head/Disk Interface", ASME J. Tribology, 115, 28 (1993)
- (5) J. Gui and B. Marchon : "A Stiction Model for a Head-Disk Interface of a Rigid Disk Drive", J. Appl. Phys., 78, 4206 (1995)
- (6) C. M. Mate and V. J. Novotny : "Molecular Conformation and Disjoining Pressure of Polymeric Liquid Films", J. Chem. Phys., 94, 8240 (1991)
- (7) J. Crassous, E. Charlaix, H. Gayvallet and J. L. Loubet : "Experimental Study of a Nanometric Liquid Bridge with a Surface Force Apparatus, Langmuir, 9, 1995 (1993)
- (8) X. Tian and B. Bhushan : "The Micro-Meniscus Effect of a Thin Liquid Film on the Static Friction of Rough Surface Contact", J. Phys. D : Appl. Phys., 29, 163 (1996)
- (9) 川口雅弘・田中紘一・加藤孝久 : 「ナノメニスカス架橋付着力に及ぼす表面粗さの影響」, トライボロジスト, 49, 8, 660 (2004)
- (10) A. Shimamoto and K. Tanaka : "Optical Fiber Bundle Displacement Sensor Using Ac-modulated Light Source with Subnanometer Resolution and Low Thermal Drift", Appl. Opt., 34, 25, 5854 (1995)