

## フッ素系潤滑油のトライボ触媒反応 (2)

## Tribo-catalytic Reaction of Perfluorinated Polyether (2)

早大 (正) \*柳沢 雅広 (非)國本 雅宏 (正)ベルツ モルテン (非)本間 敬之

Masahiro Yanagisawa\*, Masahiro Kunimoto\*, Morten Bertz\*, Takayuki Homma\*\*

\*Waseda University

## 1. はじめに

磁気ディスク装置の記録密度は、新しい技術の導入により年々増加している。とりわけ直近の技術として期待されているのが熱アシスト磁気記録方式 (以下 HAMR) である。本方式は磁気ヘッドに装着された、レーザー光励起の近接場光を発生させる素子を記録媒体に接近させてキュリー温度近くに加熱し、弱い磁界で磁化の反転を行う手法である。しかし記録媒体や磁気ヘッドの表面に被覆されているカーボン保護膜 (以下 DLC) や潤滑剤も加熱されることから、化学的変化が生じる可能性がある。また記録密度の向上にともない、磁気ヘッドと記録媒体の隙間 (スペーシング) が数ナノメートルになっていることから接触頻度が増え、機械的エネルギーによる劣化も考えられる。実際に劣化成分によると思われる物質 (スミア, smear) が磁気ヘッドや記録媒体表面に付着し、ヘッドクラッシュの原因となっている。本報告では開発してきた透過型プラズモンセンサ (以下センサ) による表面増強ラマン散乱分光法 (以下 SERS) <sup>1)</sup> を用いて、次世代磁気記録媒体に用いられている FePt 合金に関連する化合物に注目して潤滑剤の化学的変化の計測・解析をおこなった。

## 2. 実験方法

潤滑剤の加熱特性を調べるために、ラマン測定と加熱を兼用するレーザー光を回転 ND フィルターによりパワーを変化させるパワースキャン機構 <sup>2)</sup> を用いて潤滑剤試料に照射した。潤滑膜試料には表面増強ラマンスペクトルを得るため、センサを通してレーザー光を照射し散乱してきた増強ラマン光を測定した。また 0.7mW の低パワーでヘルツ面圧 37MPa, 31.4mm/s の摺動試験を行った。試験材料は OH 基を含むフッ素系潤滑剤 (Z-Tetraol) (Fig.1) を用い、Fe(OH)<sub>3</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末との混合物および FePt 膜, DLC/FePt 膜の上に Z-Tetraol を被覆した磁気ディスク基板を用いた。

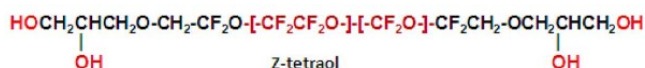


Fig. 1 Molecular structure of Z-Tetraol

## 3. 結果および考察

## 3.1 粉末混合試料のレーザーパワースキャン加熱

Figure1 に Fe(OH)<sub>3</sub> 粉末と Z-Tetraol 混合試料のパワースキャンにおけるラマンスペクトル 295cm<sup>-1</sup> 付近のピークの強度 (レイリー光強度で規格化) および波数のレーザーパワー依存性を示す。2.2mW 付近で Fe(OH)<sub>3</sub> が Fe 酸化物に変化することがわかった。また FeO との混合物の場合、2.8mW 付近でカーボンピークの増加がみられ、炭化が生じることがわかった。

他の鉄酸化物系粉末と潤滑剤の混合試料のレーザーパワースキャンにおける反応と反応が生じる臨界レーザーパワー (CLP, critical laser power) を Table1 に示す。炭化反応が生じる CLP は Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> < FeO < Fe(OH)<sub>3</sub> の順に低く、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は炭化反応が生じなかった。従って上記の順に潤滑剤を分解させる触媒活性が強く Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は不活性であることがわかった。

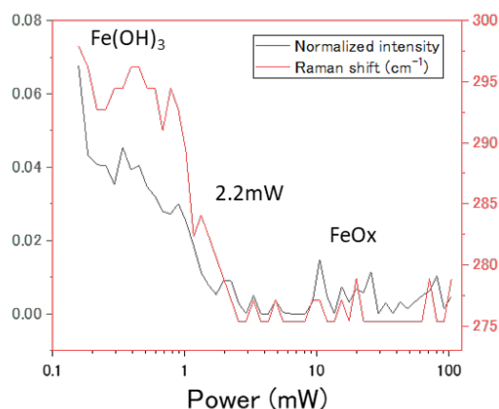


Table1 Chemical reaction of Z-Tetraol lubricant/Fe oxides mixtures in laser power scanning

| Lube: Z-Tetraol                |               | *CLP: Critical laser power |          |
|--------------------------------|---------------|----------------------------|----------|
| Materials                      | Carbonization | Oxidation                  | CLP(mW)* |
| Fe(OH) <sub>3</sub>            | Observed      | Not observed               | 6        |
| FeO                            | ↑             | ↑                          | 2.8      |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | ↑             | ↑                          | 1.8      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Not observed  | ↑                          | —        |

Fig.1 Raman intensity and peak position in Fe(OH)<sub>3</sub>/lube mixture as a function of laser power.

### 3.2 FePt 系磁気ディスク上潤滑膜のレーザーパワースキャン加熱

Figure2 に FePt 薄膜上に塗布した潤滑膜の表面増強ラマンスペクトルのピーク強度(FeO<sub>x</sub>,Z-Tetraol(C-O-C),Carbon)のレーザーパワー依存性を示す. CLP は約 2mW で表面に形成された酸化鉄による触媒作用による可能性がある. Figure3 は Z-Tetraol 膜を被覆した DLC コート FePt 記録媒体の SERS スペクトルの潤滑膜, DLC, 酸化鉄のピーク位置の強度分布であるが, 表面及び内部には酸化鉄は見られず DLC 膜が FePt からの Fe イオンの拡散を防止していることがわかる. なおこの系でのパワースキャンでは潤滑剤の化学反応は見られず, DLC 膜は不活性であることがわかった.

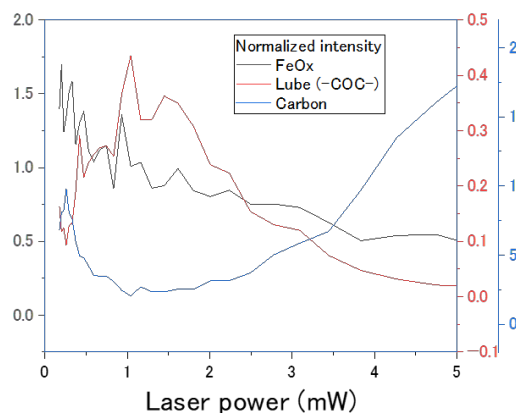


Fig.2 Normalized Raman intensity of FeO<sub>x</sub>, lube, and carbon as a function of laser power.

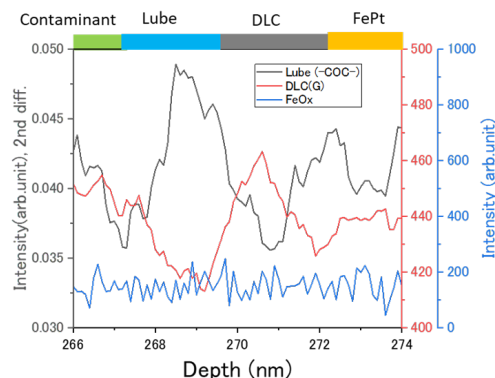


Fig.3 Depth profile of Raman intensity on lube, DLC, and FeO<sub>x</sub> around lube/DLC/FePt layer interface.

### 3.3 摺動試験結果

Figure4 に 0.7mW での観察下で摺動前後の Z-Tetraol/DLC/FePt ディスクの SERS スペクトルを示す. 潤滑剤 (-COC-), DLC (G および D) 以外に酸化分解で生じたと思われる COOH ピークが観察された. また Figure5 に示す摺動中の COOH 基の強度と摩擦係数の時間変化を見ると摺動直後に COOH の増加が観察されたが, 摩擦係数への影響は少なく形成された量がそれほど大きくないためと考えられる. 低パワー観察下で軽面圧, 低速の摺動により不活性表面で生じた潤滑膜の化学反応はトライボケミカル作用によると考えられる.

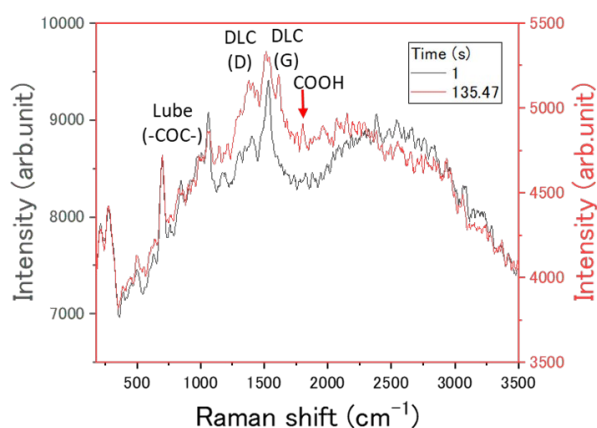


Fig.4 SERS spectra at starting and stopping in sliding test for lube/DLC/FePt disk medium.

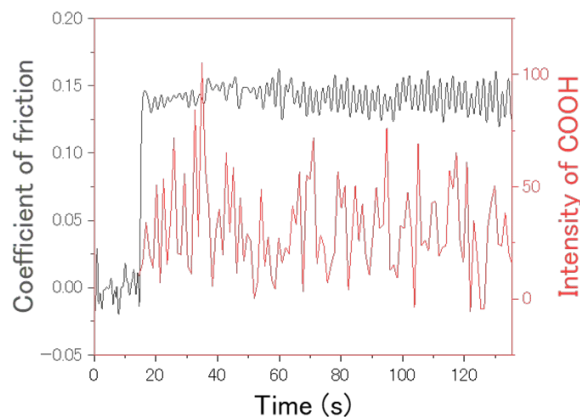


Fig.5 Raman intensity of COOH and coefficient of friction as a function of time

## 4. おわりに

磁気ディスク用フッ素系潤滑油の加熱分解, Fe 酸化物による触媒分解, および摺動分解反応を調べ炭化反応と酸化反応が生じ, 加熱よりも摺動による反応が最も顕著に生じることを明らかにした.

## 謝辞

本研究の一部は, Advanced Storage Research Consortium (ASRC)および JST 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)の支援によって行われた.

## 文献

- 1) M. Yanagisawa, M. Kunimoto, M. Saito, T. Homma: Transmission-type plasmonic sensor for surface-enhanced Raman spectroscopy, Appl. Phys. Express 9 (2016) 122002.
- 2) 柳沢・國本・ベルツ・本間: フッ素系潤滑油のトライボ触媒反応, トライボロジー会議 2022 春 東京 (2022) 162.