

熱アシスト磁気記録における DLC 表面上 PFPE 潤滑膜のメカノケミカル反応の ReaxFF 分子動力学解析

ReaxFF Molecular Dynamics Study of Mechanochemical Reactions of PFPE Lubricant Films on DLC Surfaces in Heat-Assisted Magnetic Recording

名大・情（学）*内山 祥太 名大・情（学）シェカー ヒマンシュ 名大・情（正）宋 玉璽
 名大・情（正）張 賀東 名大・工（正）福澤 健二 名大・工（正）伊藤 伸太郎 名大・工（正）東 直樹
 Shota Uchiyama*, Himanshu Shekhar *, Yuxi Song*,
 Hedong Zhang *, Kenji Fukuzawa*, Shintaro Itoh*, Naoki Azuma*
 *Nagoya University

1. はじめに

AI をはじめとする情報技術の急速な発展に伴い、世界を流通する情報量は増大しており、大容量情報ストレージへの需要も高まっている。特に、ハードディスクドライブ（HDD）は、ソリッドステートドライブ（SSD）に比べ安価で大容量の記録媒体として、主にデータセンターを中心に需要が拡大している。HDD の記録密度を一層向上させるには、記録ビットの微細化とともに熱安定性の確保が必要のため、保磁力の高い記録媒体の使用が不可欠である。しかし、保磁力が高いディスクに対しては、従来のようにヘッドからの磁場のみで書き込みを行うことが困難となる。この課題に対する解決策として、熱アシスト磁気記録（HAMR: Heat Assisted Magnetic Recording）が提案されている。HAMR では、データ書き込み時にヘッドからのレーザー照射によりディスクを局所的に加熱し、保磁力を一時的に低下させることで、高保磁力ディスクへの書き込みを可能にする。一方で、HAMR 動作中にはディスクとヘッドの接触に加え、ディスク表面が約 700 K の高温に達するため、ディスクの DLC（Diamond-Like Carbon）保護膜上に塗布されたパーフルオロポリエーテル（PFPE）潤滑膜分子が分解する問題が生じる。これらの分解反応を分子レベルで詳細に理解することは、HAMR の実用性・信頼性の向上に極めて重要である。そこで本研究では、ReaxFF 力場を用いた反応分子動力学（MD: Molecular Dynamics）シミュレーションを実施し、DLC 表面における PFPE 分子のメカノケミカル分解メカニズムの解明を試みた。

2. 方法

シミュレーションモデルの概要を Fig. 1 に示す。モデルは上下 2 枚の固体基板および潤滑剤から構成され、基板表面には sp^2/sp^3 炭素を含む DLC 構造を再現した。潤滑剤として、PFPE 潤滑剤の一種である D-4OH を用い、基板間に 40 分子を配置した。本研究で用いた D-4OH の構造は、 $X-O-(CF_2CF_2CF_2O)_9-X$ であり、X は末端基である。末端基の構造を Fig. 2 に示す。すべての材料は全原子モデルで表し、開発してきた ReaxFF 力場¹⁾を適用した。

MD シミュレーションでは、下側基板を固定し、上側基板に下向きの垂直圧力および x 方向における速度を与えることでせん断を発生させた。HAMR 動作中の環境を模して、垂直圧力は 0.2 GPa、温度は 700 K、せん断速度は 0, 5, 10, 15, 20, 25 m/s の 6 種類に設定した。各速度に対して 10 通りの異なる初期構造を用いてシミュレーションを行った。シミュレーションの実行には LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator)²⁾を使用した。

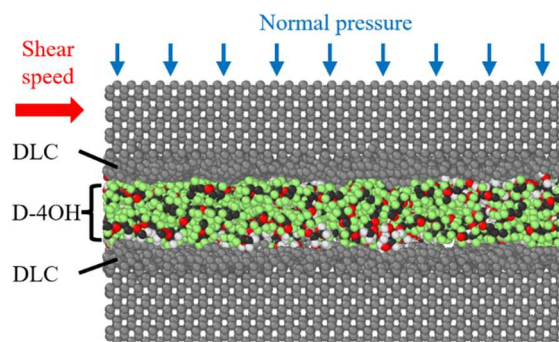


Fig. 1 Simulation model with D-4OH molecules confined between two DLC substrates.

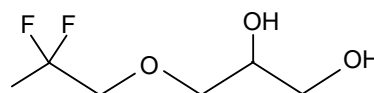


Fig. 2 Chemical structure of end groups of D-4OH molecules.

3. 結果と考察

せん断速度の増加とともに、D-4OH の分解速度が増加していた。この原因を明らかにするため、分解反応の初期ステップを特定すべく、各 D-4OH 分子について最初に解離する結合を調べた。その結果、ほとんどの分解は、Fig. 2 に示した分子末端にある C-OH 結合または C-O-C 結合の解離から始まっていた。さらに、10 回のシミュレーションに含まれる 400 個の D-4OH 分子について、最初に解離した結合のうち、C-OH の数と C-O-C の数をそれぞれ累計して、Fig. 3 に比較した³⁾。いずれのせん断速度においても、解離した C-OH 結合の数が C-O-C 結合の数より多く、C-OH 結合の解離が D-4OH 分子における初期分解の主要な経路であることを示している。

C-OH 結合の解離が発生するメカニズムを調べるため、反応経路の解析を行った。その結果、D-4OH 末端の C-OH

基が DLC 表面の sp^2 混成炭素原子に結合して $C_{lub}-O_{lub}-C_{DLC}$ を形成したのち、 $C_{lub}-O_{lub}$ 結合が解離する、という 2 段階の反応が発生していることが明らかになった。

DLC 表面に結合した D-4OH 分子は、主にブリッジ構造とループ構造という 2 種類をとっていた。ブリッジは、分子の両末端が上下の DLC 表面にそれぞれに結合した構造で、ループは、分子の両末端が同じ DLC 表面に結合した構造である。どちらの構造が分解しやすいかを定量的に評価するため、10 回のシミュレーションにわたり、それぞれの分解確率をせん断速度ごとに算出した。結果を Fig. 4 に示す³⁾。ここで、分解確率は、形成された構造に対する、分解した構造の数の割合として定義した。両構造ともに、せん断速度の増加に伴って分解確率が上昇する傾向が見られたが、ブリッジ構造のほうがその増加率がやや大きかった。

各構造の分解確率がせん断速度とともに増加する原因を理解するため、D-4OH 分子の分解時の末端間距離 (R_{ee}) を解析した。ブリッジ構造では、せん断速度の上昇に伴い R_{ee} が増加していたことから、分子の伸長が分解を促進している可能性が示唆される。一方、ループ構造では、全てのせん断速度において R_{ee} の分布がほぼ一定であり、また R_{ee} の最大値が約 8 nm であるのに対し、分解した分子の多くは R_{ee} が 3 nm 以下と短かった。これは、 R_{ee} が大きいループ構造よりも、 R_{ee} が小さいループ構造のほうが分解しやすいことを示している。この理由をさらに検討するため、ループ構造の各分子について、回転半径の x, y, z 成分 (R_{gx}, R_{gy}, R_{gz}) を算出し、それぞれの平均値を求めた。結果を Table 1 に示す。せん断方向である x 方向の回転半径 R_{gx} を比較すると、解離しなかった分子は、解離した分子に比べて R_{gx} が大きかった。これは、 R_{ee} が大きいループは、せん断方向へ伸長して表面に寝そべっていることで、他の分子との絡み合いを回避している一方、 R_{ee} が小さいループは他の分子と絡みやすく分解しやすいことを示唆している。

4. まとめ

ReaxFF 反応分子動力学シミュレーションを用いて、HAMR の動作条件における DLC 表面上の D-4OH 潤滑剤のメカノケミカル分解反応を解析した。その分解反応は、主に末端にある C-OH 結合の解離によって開始し、多くの場合、OH 基が DLC 表面に結合した後に発生していた。また、DLC 表面に結合した D-4OH 分子は、ブリッジ構造またはループ構造を形成し、いずれもせん断速度の増加に伴って分解確率が增大したが、ブリッジのほうがわずかにせん断に対して敏感であった。さらに、ブリッジ構造の分解は、せん断による分子の伸長が主な要因であるのに対し、ループ構造の分解は、分子の柔軟な主鎖同士の絡み合いによって生じることが示唆された。

文献

- 1) X. Chen, K. Kawai, H. Zhang, K. Fukuzawa, N. Koga, S. Itoh & N. Azuma: ReaxFF Reactive Molecular Dynamics Simulations of Mechano-Chemical Decomposition of Perfluoropolyether Lubricants in Heat-Assisted Magnetic Recording, J. Phys. Chem. C, 124, 41 (2020) 22496.
- 2) S. Plimpton: Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, J. Comput. Phys., 117 (1995) 1.
- 3) H. Shekhar, S. Uchiyama, Y. Song, H. Zhang, K. Fukuzawa, S. Itoh & N. Azuma: ReaxFF Molecular Dynamics Study of Mechanochemical Degradation of PFPE Lubricants on DLC in Heat-Assisted Magnetic Recording, RSC Mechanochem., Published Online (2025) DOI: 10.1039/d5mr00023h.

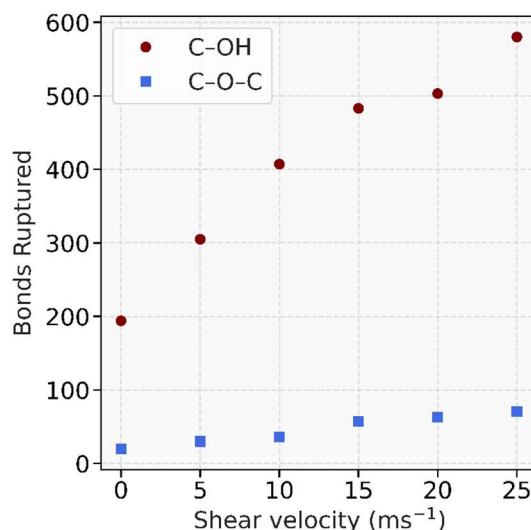


Fig. 3 Number of ruptured C-OH and C-O-C bonds in D-4OH molecules as a function of shear velocity, based on 10 independent simulations.

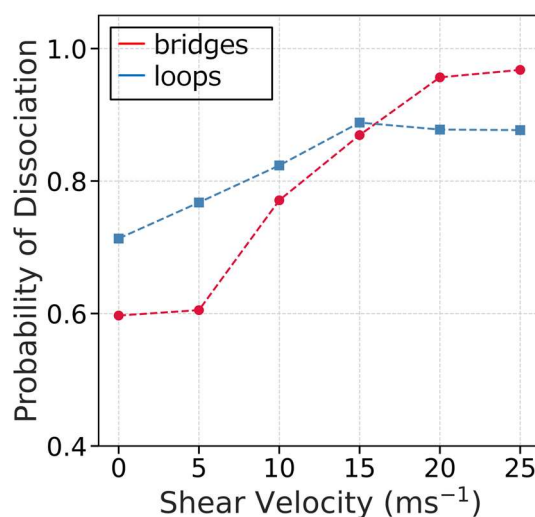


Fig. 4 Probability of dissociation of D-4OH molecules as a function of shear velocity, calculated from 10 independent simulations.

Table 1 Radius of gyration in the x, y , and z directions for dissociated and undissociated D-4OH molecules

	R_{gx} (Å)	R_{gy} (Å)	R_{gz} (Å)
Dissociated	7.0	6.4	2.3
Undissociated	8.8	6.0	2.2