技術論文

飛行時間型二次イオン質量分析法による磁気ディスク潤滑膜/ 炭素膜界面の構造状態評価

雨宮 哲夫^{*1,*3}, 吉野 信行^{*1,*4}, 梅田 芳男^{*1}, 二瓶 好正^{*2}

Characterization by TOF-SIMS of the interface between a lubricant film and a carbon film on a thin-film magnetic recording disk

Tetsuo AMEMIYA, Nobuyuki YOSHINO, Yoshio UMEDA^{*} and Yoshimasa NIHEI^{**}

^{*} Shibukawa Plant, Denki Kagaku Kogyo K. K., 1135, Nakamura, Shibukawa-shi, Gunma 377-0002

^{**} Institute of Industrial Science, University of Tokyo, 7-22-1, Roppongi, Minato-ku, Tokyo 106-0032

(Received 10 May 1999, Accepted 3 February 2000)

The structure of the interface between a lubricant film and a carbon film on a thin film magnetic recording disk was investigated by TOF-SIMS. Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL and Fomblin Z. DIAC of perfluoropolyether were used for a lubricant, and the sputtering carbon film A was used for a carbon film. It was considered by TOF-SIMS that the terminal groups of Fomblin AM2001 interacted with sp^2 elements of a carbon film, the terminal groups of Fomblin Z. DOL, Fomblin Z. DIAC combined with water elements of a carbon film through hydrophilic combination. The results showed that the lubricant which combined with a carbon film were "Bonded lubricant", the other which not combined with a carbon film were "Free lubricant".

Keywords : thin film magnetic recording disk; TOF-SIMS; lubricant of perfluoropolyether; bonded lubricant; free lubricant.

1 緒 言

磁気ディスク装置としてのいわゆるハードディスクは、これまで急速な記録密度の向上がなされてきた。記録密度を高めることは、磁気ヘッドと磁気ディスクの間の距離を狭めることであり、現在の装置では50～100 nmまで減少している。Contact start stop方式では、起動の停止時には磁気ヘッド-磁気ディスク間は直接接触している。今後は、更にりょう(隙)間は減少して、ついには接触したまま記録、再生が行われる(contact recording)ようになると言われている。低浮上化に対して磁性膜の機械的耐久性を

維持するために、潤滑膜と保護膜とその界面がより重要となってきた。潤滑膜や保護膜の潤滑性が著しく劣る場合、磁気ディスクあるいは磁気ヘッドに傷や付着物が生じ、甚だしい場合は磁気ヘッドがクラッシュしてしまう。また、潤滑剤が過多の場合は、磁気ヘッドが磁気ディスクにスティッキングしてしまう。潤滑膜と保護膜が一体となって潤滑機能を発揮しており、潤滑膜、保護膜個々の潤滑性だけでなく、潤滑膜と保護膜の密着程度も潤滑機能に影響を与える。磁気ディスクの機械的耐久性の向上には、使用する磁気ヘッドに対し最適な潤滑剤と保護膜を用いると同時に、潤滑膜と保護膜を適切に密着させる必要がある。潤滑膜と保護膜の界面には、保護膜と結合した結合潤滑剤(bonded lubricant)と、保護膜と結合していない遊離潤滑剤(Free lubricant)が存在し、この2種類の潤滑剤が磁気ヘッドとの耐久性に寄与していると言われている。

磁気ディスクは一般的にFig. 1に示すような構造をしている。通常、潤滑膜にはフッ素系の潤滑剤、保護膜には

^{*1} 電気化学工業(株) 渋谷工場: 377-0002 群馬県渋谷市中村 1135

^{*2} 東京大学生産技術研究所: 106-8558 東京都港区六本木7-22-1

^{*3} 現在 電気化学工業(株): 100-8455 東京都千代田区有楽町1-4-1 三信ビル

^{*4} 現在 電気化学工業(株) 大牟田工場: 836-8510 福岡県大牟田市新開町1

Fig. 1 Cross section of the disk

炭素膜が使われている。フッ素系の潤滑剤としては、Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL がよく使用されている。潤滑剤 Fomblin AM2001 については、潤滑膜/炭素膜界面の構造及び潤滑膜と炭素膜の相互作用について、著者ら¹⁾の既報で明らかにした。すなわち、潤滑膜/炭素膜界面においては、 sp^2 成分を表面に多く有する炭素膜ほど潤滑膜側界面に潤滑剤の末端基が多く存在し、末端基にベンゼン環を有する Fomblin AM2001 潤滑剤では、炭素膜表面の sp^2 成分とベンゼン環が互いに吸引的相互作用し密着していると推定された。Schulz ら²⁾は、潤滑剤 Fomblin Z. DOL, Fomblin AM-2001 につき、潤滑剤を炭素膜にコーティングした後、フロン洗浄し残存した潤滑剤すなわち結合潤滑剤の膜厚をスタティック二次イオン質量分析法（スタティック SIMS）で測定し、Fomblin Z. DOL でかつ膜厚が厚いほど磁気ディスクの耐久性試験の AWT (accelerated wear testing) の結果が良好なことを報告している。また、結合潤滑剤はコーティングする基板上的 OH 量に相関し、更に加熱することにより増加することを示している。結合潤滑剤と遊離潤滑剤の存在を述べているが、各々の構造と界面の密着性への関与については、明らかにされていない。

一方、飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）は近年、高感度かつ高質量分解能^{3)~5)}と装置的に進歩し、微小領域における分子構造の差異及びそれらの分布等についても十分な知見を与えてくれる。著者ら⁶⁾も、TOF-SIMS の特徴を生かし、磁気ディスク潤滑膜の摺動部分の構造変化について報告している。

そこで、本報告では著者らの既報¹⁾で表面構造が明らかとなった、炭素膜スパッタカーボン膜 A に潤滑剤 Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL 及び Fomblin Z. DIAC をコーティングした磁気ディスクを用い、角度分解光電子分光法（ESCA）及び TOF-SIMS 等の比較検討により、潤滑膜/炭素膜界面における結合潤滑剤と遊離潤滑剤の構造と結合状態について明らかにしたので報告する。

Fig. 2 Structure of the lubricants

2 測定方法

2.1 試料

炭素膜上に潤滑剤をコーティングした磁気ディスクを、潤滑膜の分析試料とした。炭素膜は、(アルゴン+エチレン)混合ガス雰囲気中で炭素ターゲットをスパッタリングし成膜したスパッタカーボン膜 A を用い、潤滑剤は既報¹⁾で用いたペルフルオロポリエーテル系の Fomblin AM2001 と Fomblin Z. DOL, Fomblin Z. DIAC (Montedison 製)を使用した。純度 100% の潤滑剤をフロンに溶かし、ディップ法により炭素膜上にコーティングした。それぞれの潤滑膜の膜厚を ESCA で測定したところ、25~30 Å であった。Fig. 2 に Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL, Fomblin Z. DIAC の構造式を示す。

2.2 炭素膜表面層の構造状態評価方法

スパッタカーボン膜 A, ダイヤモンド, グラシーカーボンを ESCA 分析し、得られた C_{1s} スペクトルを波形分離し sp^2 性について検討した。ESCA は ESCA-300 (Scienta 製)を使用した。ESCA-300 は真空度 4.0×10^{-10} Torr, X 線源 Al, X 線印加電力 4.3 kW (モノクロ化した X 線) で測定した。

またスパッタカーボン膜 A についてラザフォード後方散乱法 (RBS) と水素前方散乱法 (HFS) を行い、カーボン膜中の水素濃度と組成を求めた。装置はベレtron 型 IMV タンデム加速器 (日本電気製), RBS エンドステーション RBS-400 (CE&A 製) を使用し、分析条件は He^{2+} イオンビームエネルギー 1 MeV, RBS 検出器角度 160° , HFS 検出器角度 30° , イオンビーム入射角 15° で行った。

2.3 潤滑膜/炭素膜界面の潤滑膜の構造状態評価方法

角度分解 ESCA により炭素膜上に潤滑剤 Fomblin AM2001 をコーティングした磁気ディスクを検出角度 $\theta = 0^\circ$ 及び $\theta = 80^\circ$ において分析し、潤滑膜/炭素膜界面の構

Fig. 3 The positive mass spectrum of lubricant Fomblin AM2001

A: the terminal group peak appears at $m/z = 135.05$; B: the main chain peak appears at $m/z = 69.00$

造状態評価を行った。角度分解 ESCA 測定は、角度 θ が大きくなるにしたがって極表面の情報を得ることができる。測定原理の詳細は著者ら¹⁾の既報を参照されたい。まず、 $\theta = 0^\circ$ で ESCA 測定を行った。潤滑膜/炭素膜界面における (潤滑膜 + 炭素膜) の C1s スペクトルから炭素膜の C1s スペクトルを差し引き、差スペクトルとして潤滑膜のみのスペクトルを得た。そして、286 eV 付近の $-C-O-$ ピーク (I_c) と 293 eV 付近の $-O-CF_2-C-$ ピーク (I_m) のピーク高さ比 (I_c/I_m) を求め、末端基の存在割合を調べた。

$\theta = 80^\circ$ においても同様な測定を行った。そして、 $\theta = 0^\circ$, $\theta = 80^\circ$ のピーク高さ比 (I_c/I_m) より、潤滑膜中の末端基の深さ方向の分布状態をとらえた。

2.4 潤滑膜表面の構造状態評価方法

すべての潤滑剤について、角度分解 ESCA による主鎖成分のピーク高さに対する、末端基成分のピーク高さの比率の測定結果から、潤滑膜/炭素膜界面の構造状態を評価することは、角度分解 ESCA の感度から考えて非常に困難である。そこで、本報告では角度分解 ESCA より高感度な表面分析装置^{3)~5)}である TOF-SIMS により、潤滑膜表面を分析し、主鎖成分と末端基成分の分布状態について調べた。使用した TOF-SIMS は Charles Evans & Associates 製 TFS surface analyzer⁸⁾⁹⁾ であり、一次イオンは Cs^+ イオン、加

速エネルギーは 11 keV、一次イオン照射量は 10^{12} ion/ cm^2 、分析時間 10 分で電子シャワーをパルス状に照射し、チャージアップを防ぎながら測定を行った。分析領域は $60 \mu m \phi$ 、質量範囲は $1 \sim 1000$ amu である。分解能は $1 \sim 200$ amu までの低質量範囲では $m/\Delta m =$ 約 2400, $1 \sim 1000$ amu までの高質量範囲では $m/\Delta m =$ 約 3000 で行った。測定は正、負イオンを用い、それぞれ 3 回行った。

3 結果及び考察

3.1 炭素膜の表面構造

スパッタカーボン膜 A は、著者らの既報¹⁾より明らかのように sp^2 成分が多く、RBS と HFS より膜中の水素量は 1.08×10^{17} atoms/ cm^2 であることが分かった。

3.2 潤滑膜/炭素膜界面の構造状態評価

3.2.1 Fomblin AM2001 の場合 著者らの既報¹⁾より明らかのように、スパッタカーボン膜 A + 潤滑剤 Fomblin AM2001 では、潤滑剤/炭素膜界面に潤滑剤末端基が多く存在し、スパッタカーボン膜 A の sp^2 成分と潤滑剤末端基が吸引的相互作用していると推定された。

3.2.2 Fomblin Z. DOL 及び Fomblin Z. DIAC の場合 次に、潤滑剤の末端基とスパッタカーボン膜 A 表面の相互作用関係が明らかとなった潤滑剤 Fomblin AM2001 の TOF-SIMS データを基準とし、Fomblin Z. DOL, Fomblin

Fig. 4 The positive mass spectrum of lubricant Fomblin Z. DOL

A: the terminal group peak appears at $m/z = 61.00$; B: the main chain peak appears at $m/z = 69.00$

Z. DIAC の TOF-SIMS データを比較検討し, Fomblin Z. DOL, Fomblin Z. DIAC の潤滑膜/炭素膜界面における相互作用関係について検討を加えた. スパッタカーボン膜 A と潤滑剤 Fomblin AM2001 から成る磁気ディスク表面では, Fig. 3 に示すように, 主鎖構造由来の CF_3^+ イオンピークが $m/z = 69.00$ に, 末端基構造由来の $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2^+$ イオンピークが $m/z = 135.05$ に現れている. スパッタカーボン膜 A と潤滑剤 Fomblin Z. DOL から成る磁気ディスク表面では Fig. 4 に示したように主鎖構造由来の CF_3^+ イオンピークが同じく $m/z = 69.00$ に, 末端基構造由来の $\text{CF}_2\text{-CH-OH}^+$ イオンピークが $m/z = 61.00$ に現れている. また, スパッタカーボン膜 A と潤滑剤 Fomblin Z. DIAC から成る磁気ディスク表面では, Fig. 5 に示したように主鎖構造由来の CF_3^+ イオンピークが同じく $m/z = 69.00$ に, 末端基構造由来の COOH_2^+ イオンピークが $m/z = 46.01$ に現れている.

3 種類の潤滑剤について, 磁気ディスク上の薄膜試料とバルク試料の各々に対し, 主鎖構造由来のイオンピークに対する末端基構造由来のイオンピークの比率 R_1 , R_2 を求め, その値を Table 1 に示した. Fomblin AM2001 では, $R_2 = 1.53$ が $R_1 = 0.42$ と減少し, 磁気ディスク潤滑膜表面には末端基が少なく, 炭素膜との界面に末端基が多く存在することが分かる. Fomblin Z. DOL では, $R_2 = 0.11$

が $R_1 = 0.06$ と減少し, Fomblin AM2001 と同様に炭素膜との界面に末端基が多く存在することが分かる. また, Fomblin Z. DIAC では, $R_2 = 0.06$ が $R_1 = 0.04$ と若干減少し, 同じく炭素膜との界面に末端基がより多く存在する傾向にあることが分かる. Perry ら¹⁰⁾ の昇温脱離法 (TPD) の結果において, 磁気ディスク上の潤滑剤末端にアルコール基があると脱離が起こりにくくなることが示されており, 同様に Fomblin Z. DOL, Fomblin Z. DIAC では, 末端基の OH 基が炭素膜表面に吸着した H_2O の水素原子と水素結合していると考えられる.

3.3 結合潤滑剤と遊離潤滑剤の作用及び構造について

フロン洗浄後の Fomblin Z. DOL の結合潤滑剤の膜厚と炭素膜の C-H 量の関係を, ESCA とフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) で調べてみると, 炭素膜単位面積当たりの C-H ピーク面積が $0.09/\text{cm}^2$ で膜厚 $14.5 \text{ \AA}$, $0.15/\text{cm}^2$ で膜厚 $12.9 \text{ \AA}$, $0.24/\text{cm}^2$ で膜厚 $11.2 \text{ \AA}$ を示し, C-H 量の増加に伴い結合潤滑剤の膜厚の減少が認められる. これより, 炭素膜表面の C-H 以外の sp^2 成分が結合潤滑剤の膜厚増加に関係することが示唆される.

以上の結合潤滑剤の膜厚と炭素膜の C-H 量の関係, 及び TOF-SIMS による磁気ディスク潤滑膜の分析結果より, Fomblin AM2001 では, スパッタカーボン膜 A の sp^2 成

Fig. 5 The positive mass spectrum of lubricant Fomblin Z. DIAC

A: the terminal group peak appears at $m/z = 46.01$; B: the main chain peak appears at $m/z = 69.00$

Table 1 The ratio the peak area of TOF-SIMS spectra on lubricant from the structure of terminal groups and main chain

	AM2001	Z. DOL	Z. DIAC
R1	0.42	0.06	0.04
R2	1.53	0.11	0.06

R1: the terminal group ratio of peak area from main chain for a thin film of lubricant. R2: the terminal group ratio of peak area from main chain for bulk of lubricant. The terminal group peak of Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL and Fomblin Z. DIAC appears at $m/z = 135.05$, $m/z = 61.00$ and $m/z = 46.01$, respectively. The main chain peak of Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL and Fomblin Z. DIAC appears at $m/z = 69.00$

分と吸引的相互作用し結合した部分が結合潤滑剤であり、それ以外の結合しなかった部分が遊離潤滑剤であると推定される。Fomblin Z. DOL 及び Fomblin Z. DIAC では、スパッターカーボン膜 A の表面に吸着した H_2O と水素結合した部分が結合潤滑剤であり、それ以外の結合しなかった部分が遊離潤滑剤であると考えられる。

潤滑剤 Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL 及び Fomblin Z. DIAC と炭素膜スパッターカーボン膜 A から成る潤滑膜/炭素膜界面の構造を調べた結果、以下の事柄が明らかとな

った。

TOF-SIMS 質量スペクトル上の主鎖構造由来のイオンピークに対する末端基構造由来のイオンピークの比率により、潤滑膜/炭素膜界面の構造及び相互作用関係について評価可能なことが分かった。

磁気ディスク潤滑膜は結合潤滑剤と遊離潤滑剤から形成され、結合潤滑剤が炭素膜との相互作用に関与していると推定される。

TOF-SIMS は磁気ディスクの潤滑膜/炭素膜界面の構造解析に有効であることが分かった。

TOF-SIMS のデータの取得に当たり御協力をいただいたチャールズ・エバンス社 P. M. Lindly, F. Radicati di Brozolo, R. W. Odom の諸氏、並びに本研究を進めるに当たり協力をいただいたナノ・サイエンス(株)、新宮一恵氏に深く感謝致します。

(1993 年 11 月, 第 9 回二次イオン質量分析国際会議において一部発表¹¹⁾)

文 献

- 1) 雨宮哲夫, 吉野信行, 梅田芳男, 二瓶好正: 日本応用磁気学会誌, **18**, 869 (1994).
- 2) K. J. Schulz, K. V. Viswanathan: *IEEE Trans. Magn.*, **MAG-27**, 5166 (1991).
- 3) D. E. Fowler, R. D. Johnson, D. Vanleyen, A. Benninghoven: *Anal. Chem.*, **62**, 2088 (1990).

- 4) A. Benninghoven: SIMS4. Abstract Int. Conf., 4th, p. 342 (1983).
- 5) A. Benninghoven: SIMS3. Abstract Int. Conf., 3rd, p. 438 (1981).
- 6) 雨宮哲夫, 吉野信行, 梅田芳男, 二瓶好正: 日本応用磁気学会誌, **19**, 56 (1995).
- 7) B. Schueler, D. A. Reed, P. Sander: 37th ASMS Conf. on Mass Spectrometry, and Allied Topics, p. 1061 (1989).
- 8) B. Schueler, SIMS7. Abstract Int. Conf., 7th, (1989).
- 9) P. deB. Harrington, T. E. Street, K. J. Voorhees, F. Radicati di Brozolo, R. W. Odom: *Anal. Chem.*, **61**, 715 (1989).
- 10) S. S. Perry, G. A. Somorjai, C. M. Mate, R. White: *Tribology Lett.*, **1**, 47 (1995).
- 11) T. Amemiya, N. Yoshino, K. Shingu, P. M. Lindly, F. Radicati di Brozolo, R. W. Odom: SIMS9. Abstract Int. Conf., 9th, p. 47 (1993).

要 旨

磁気ディスクの潤滑膜と炭素膜の界面の構造及び結合状態について, X線光電子分光装置(ESCA)と飛行時間型二次イオン質量分析計(TOF-SIMS)により検討を加えた。炭素膜スパッタカーボン膜Aに潤滑剤Fomblin AM2001, Fomblin Z. DOL及びFomblin Z. DIACをそれぞれコーティングした磁気ディスクを用い, 角度分解ESCA, TOF-SIMS等により潤滑膜/炭素膜界面における構造と結合状態を明らかにした。また, 結合潤滑剤, 遊離潤滑剤の炭素膜界面の構造及び作用についても考察を加えた。Fomblin AM2001では, 末端基のベンゼン環が炭素膜表面の sp^2 成分と吸引的相互作用し密着しており, Fomblin Z. DOL, Fomblin Z. DIACでは, 末端基のOH基, COOH基が炭素膜表面上に吸着された水分と水素結合し密着していると推察された。炭素膜との密着に関与している潤滑剤が結合潤滑剤であり, 関与していない潤滑剤が遊離潤滑剤と思われる。