Evaluation of Corrosion for Magnetic Recording Media

Akiyo Mizutani, Keiji Watanabe*, Toyoo Miyajima*, Mineharu Tsukada*,
Masanori Fujinami**, and Koichi Oguma**

Fujitsu Limited, 1-1, Kamikodanaka 4-chome, Nakahara-ku, Kawasaki-city, Kanagawa 211-8588, Japan

*Fujitsu Laboratories Limited, 10-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi-city, Kanagawa 243-0197, Japan

**Chiba University, 1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba, 263-8522, Japan

The corrosion mechanisms of magnetic recording media in a high humidity environment were investigated by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and a metal elution test, where drops of nitric acid on the media surface were analyzed by inductively-coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) measurement (droplet-method). By observing SEM images, the corrosion on the media surface was found to have accelerated with longer exposure to the high humidity environment. Moreover, the cross-sectional TEM images proved that the lower NiP layer was invaded by moisture from the dented part of the magnetic layer due to its texture. In addition, the droplet-method analysis revealed that Co and Cr in the magnetic layer and Ni in the plated NiP layer were found to have eluted through the diamond-like carbon (DLC) film by drops due to nitric acid. The relation between the elution behavior of the elements and the corrosion process was clarified by adjusting the time the media surface was in contact with the nitric acid droplets. Based on these results, a model mechanism for corrosion behavior due to the moisture is proposed.

Keywords: Magnetic recording media, DLC, corrosion, ICP-MS

磁気ディスクにおける腐食性評価

水谷晶代, 渡部慶二*, 宮島豊生*, 塚田峰春*, 藤浪真紀**, 小熊幸一**

富士通 (株), 神奈川県川崎市中原区上小田中4-1-1 (〒211-8588)

* (株) 富士通研究所, 神奈川県厚木市森の里若宮 10-1 (〒243-0197)

**千葉大学 自然科学研究科, 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33 (〒263-8522)

1. はじめに

ハードディスク装置 (Hard Disk Drive, 以下 HDD と略す) は, 高速で読み書きが可能でことや記録密度の高さから, コンピュータばかりではなく多様な方面に使用されるようになってきた。そのため, いろいろな環境下に置かれることが想定され, 従来の性能に加えて耐環境性が問われるようになってきた。以前より磁性膜における耐蝕性の向上に関しては, 評価方法^{1),2)}や防食^{3),4),5),6)}について多数の報告がある。その結果, 磁性層自身の耐蝕性や保護膜の性能が向上し, 現在の信頼性の高い製品へ発展している。

一方で, 磁気記録密度の向上はここ 5 年程で約 10 倍といった勢いで進んでおり, 今後もさらなる高密度化が見込まれる。記録密度を向上させるためには, 読み書きを行なうヘッドと記録を保持する磁気ディスク (以下, ディスクと略す) の磁性層との間を限りなく接近させることが必須となる。そのため, ヘッドと磁性膜の間にある, 各膜厚

や浮上量の低減が HDD の世代ごとに実施され, 現在では, 潤滑剤膜厚は 1 nm, Diamond Like Carbon (DLC) 膜厚は 4 nm, 浮上量は 10 nm 程度の領域に突入してきている。ところが, 保護膜である DLC 膜の薄膜化は, 被覆性の低下による高湿度環境下における磁性層からの腐食発生が懸念される。この現象について Novotny⁷⁾らは, 高湿度環境下において, DLC 膜の被覆性不良箇所から表面吸着水との電気化学反応により磁性層の腐食が起こり, ディスク表面に析出物が発生すると報告⁷⁾している。わずかに数 nm の浮上の隙間にこのような析出物が存在した場合, ヘッドとディスクが接触し, HDD の故障に繋がる危険性が非常に高くなる。そのため, DLC 膜の薄膜化の実現には, 的確な被覆性評価技術の開発と腐食メカニズムの解明が重要となる。今まで磁気ディスクの腐食に関しては, 腐食部分の Scanning Electron Microscope (SEM) 観察^{8),9)}や, X-ray Photoemission Spectroscopy (XPS), Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy (TOF-

SIMS)等で物性を同定した報告^{7),10),11)}があり,耐腐食性の評価に関しては電気化学的手法による方法^{1),2)}が報告されているが,いずれも腐食後の状態観察からメカニズムを推測することが主であり,腐食の過程を直接説明する内容ではなかった。

そこで本研究では,ディスクの腐食過程を明らかにするために,まず高湿度環境における腐食部の経時的な変化を表面及び断面から観察した。さらにディスク表面に溶出してくる各元素を定量的に評価できる,高周波誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS)を使用した溶出試験方法(Drop法)^{12),13)}を適用し検討を行った。ICP-MSは,溶出元素を $1\text{E}9\text{ atoms/cm}^2$ の極微量オーダーで測定することが可能であるため,腐食の微量な状態変化を定量的にとらえることができる。これらの結果より,高湿度環境におけるディスクの腐食モデルを構築したので報告する。

2. 実験

2.1 試料ディスクの構造

試料としたディスクの構造をFig.1に示す。直径3.5インチのAl製円盤基板の上にメッキ成膜法によるNiP膜が約 $20\mu\text{m}$ あり,その上にDCスパッタ成膜法によるCr系合金(Cr30 at%)の下地層が10 nmとCoCr系合金(Co:Cr=3:1 at%)の磁性層が20 nmがあり,その上に保護膜のDLC膜となり,最表層は潤滑剤が約1 nmの構造となっている。保護膜のDLCはChemical Vapor Deposition (CVD)法における成膜条件により2, 4.5, 7, 10, 15, 20 nmの6種類の膜厚を成膜し,各試料による被覆性を評価した。

2.2 水蒸気による加湿方法及び腐食部の観察

ディスクの加湿方法は,微粒子等の汚染による腐食との混同を避けるため,クラス100のクリーン環境下で,石英製チャンバーの中に治具で縦置きにしたディスクと電気抵抗が $18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上の超純水を入れたシャーレーを置き,チャンバーごと恒温槽に入れる構成にした。加湿条件は,温度を 70°C 一定とし,飽和水蒸気圧の環境下

Fig. 1 Cross-sectional TEM image of magnetic recording media.

でディスクの放置時間を1, 5, 100時間とした。この試料を用い,表面を金属顕微鏡及びSEMで,NiP層から表層部分の断面をTransmission Electron Microscope (TEM)で観察した。

2.3 溶出試験方法(Drop法)

ディスクは表面が水平になるように置き,その上にマイクロピペットで溶出液3%硝酸を滴下する。一定時間放置後,各液滴をピペットでポリプロピレン製のスピッチ管に回収し,液中のCo, Cr及びNi量をICP-MSで測定する。ICP-MSの試料液導入部には,流量 $100\mu\text{l/min}$ の微量試料導入システム(Micro Flow Nebulizer: MFN)を使用した。本実験では,溶出液量は0.5 ml(液滴直径:7 mm)とし,直径3.5インチのディスク表面に8点形成した。

次に,本実験における溶出時間は以下のように設定した。DLC膜厚2, 4.5, 7 nmの場合は比較的薄い膜となり速い溶出が考えられるため,短い溶出時間を設定し,20分,40分,1時間,2時間の4条件で各2点ずつの面内合計8点とした。一方,DLC膜厚10, 15, 20 nmの場合は溶出量が少量であると考え,1, 2, 3, 4時間と長く設定した。こちらも同様に溶出箇所はディスク面内の8点の液滴のうち2点を同じ溶出時間とした。ディスクは3枚使用し,各条件については合計6点の測定とした。

3. 結果と考察

3.1 水蒸気暴露後のディスク表面の観察

Fig. 2に,水蒸気雰囲気中に100時間放置したディスクの金属顕微鏡による暗視野像を示す。(a)では,DLC膜厚2 nmにおいて,白色の輝点で観察される腐食痕が同心円上にスジ状に出ている様子が確認できる。これは,ディスクの製造工程において平均粗さ1 nm以下の機械的な傷(テクスチャー)を故意につけるが,テクスチャーによってできた凹の部分は被覆性が劣化し,それに沿って腐食が起こると推測される。一方,(b)より,膜厚4.5 nmの試料では腐食痕の数は減少し,被覆性が向上していることがわかる。さらに,4.5 nm以上の膜厚の試料は全て(b)

Fig. 2 Optical microscopic dark field images of magnetic recording media exposed to high humidity. (a) 2 nm and (b) 4.5 nm DLC films.

の写真と同様の観察結果となった。これより、DLC 膜厚 4.5 nm 以上では、被覆性が保持されていることがわかる。金属顕微鏡による結果より、DLC 膜厚 4.5 nm の試料において腐食と防食作用の両方が観察できたため、この試料の腐食部分について SEM 観察を行った。

Fig. 3 に、DLC 膜厚 4.5 nm の媒体表面に発生した腐食痕の経時的な形状変化を SEM 観察した結果を示す。5 時間暴露では、直径約 0.5 μm の円形腐食痕が黒色に観察され点状に在っていた。100 時間暴露では、5 時間暴露と比較してディスク上腐食部の個数はほぼ同数であったが、個々の大きさが 1 μm 以上に成長し、表面の凹凸が激しくなっていることがわかった。

3.2 ディスクの断面観察

Fig. 4 に DLC 膜厚 4.5 nm のディスクの断面 TEM 観察結果を示す。(a)の 1 時間暴露の試料において、NiP 層と磁性層の間に腐食部分(写真白色部)が確認できた。(b)の 100 時間の試料では NiP 層が大きく腐食され、空洞化しているが、磁性層の薄膜がその間に残存していることが確認できた。この様子から、この試料構造における腐食は、NiP 層における浸食が支配的であることがうかがえる。ディスク表面にある析出物は元素分析より、Ni、P 及び O が主成分であった。

1 時間暴露試料における断面 TEM 観察において、Fig. 5(a)は広い視野であり、(b)および(c)は腐食が確認できた部分について拡大したものである。これらの断面写真から、磁性層や DLC 膜は、テクスチャーの傷の影響を受けて 10~20 nm 間隔の微小な凹凸がある膜であることがわかる。(a)の写真より、腐食が開始していると考えられる痕が観察されたのは、磁性層の凹凸の中でもやや深く落ち込んでいる部分であることがわかった。金属顕微鏡観察において、DLC 膜が 2 nm の試料においては、テクスチャーの傷跡に沿った腐食痕が観察されていたが、その結果を裏付けるものである。(b)及び(c)では、さらに磁性層の結晶性に注目してみると、結晶粒界に沿って溶出が開始しているということが確認された。これは、磁性層の腐食の場合、粒界で腐食が進行しやすいことを意味していると考えられる。

Fig. 3 Plane-view SEM images of magnetic recording media exposed to high humidity. (a) 5 hr and (b) 100 hr.

Fig. 4 Cross-sectional TEM images of surface of magnetic recording media exposed to high humidity. (a) 1 hr and (b) 100 hr.

Fig. 5 Cross-sectional TEM images of magnetic recording media exposed to high humidity for 1 hr. (a) Wide coverage; (b),(c) enlarged views.

以上、ディスクを水蒸気雰囲気中に曝した場合、磁性層や下地の NiP 層の腐食が磁性層の粒界より進行し、下層の NiP 膜が大きく侵食されていく様子が断面観察により確認できた。次に、これらの侵食の様子を各元素の溶出挙動から追ってみた。

3.3 媒体からの元素溶出挙動

Fig. 6 (a)~(c)は、Drop 法において 3%硝酸液滴中に溶出してくる Co, Cr 及び Ni 濃度の経時変化を示す。これらの図から、各元素の溶出挙動を以下にまとめた。

Co : DLC 膜厚に対する溶出量を比較すると、2 nm において多量の Co が溶出することがわかる。Ni 量と比較すると 2 nm のディスクだけ Co の溶出量の方が多くなっていた。4.5 nm では溶出量は 2 nm の約 1/100 に減少し、保護膜としての DLC 膜の役割を果たしており、7 nm 以上では被覆性がさらに向上していることがわかる。経時的な変

化については、被覆性が保たれる 7 nm 以上の膜厚では、時間が経過してもほぼ同じ溶出量であることがわかった。これは、磁性層の腐食はある一定以上は進まないことを意味していると考える。

Cr：膜厚に対する溶出量については、Co と同様に DLC 膜厚が 2 nm の試料で溶出量が多いが、4.5 及び 7 nm では 1/10 に減少し、10 nm 以上の膜厚ではさらに抑えられていることがわかった。経時変化については、Co の溶出挙動は 60 分以降ではほとんど変化がみられないが、Cr 量は溶出時間に対して増加傾向にあることがわかる。これは、CoCr 系磁性膜の粒界における Cr 偏析層の存在^{14),15)}や、下地層に Cr 系合金層があることから、そこからの溶出が加わるためと考える。

Ni：膜厚に対する Ni 溶出量については、DLC 膜厚 2 nm で多いが、4.5 nm より厚くなると溶出時間 120 分で 1/2 以下の溶出量となった。経時的な変化については、60 分を超えると溶出の速度が大きくなり、この時点を境に NiP 膜を侵食する速度が速くなっている。NiP 層は磁性層より下層にあるため、初期の段階では上層にある DLC 膜や磁性膜により腐食が抑えられたためと考える。

以上の結果より、全体的な各元素の溶出挙動としては、3 元素とも DLC 膜厚 10 nm 以上では膜厚依存がみられないことがわかった。また、このように 10 nm 以上の厚い膜でも溶出が起こっているため、DLC 膜中にはある一定量の欠陥が存在することが推測できる。一方、7 nm 以下においては、膜厚と Co の溶出量で良好な相関関係が得られるため、DLC 膜の開発をする際に被覆性をあらわす指標として有用であると考え。例えば、新しい成膜条件で膜厚を設定する際、Co 溶出量を測定することで、被覆性の良否が判断可能となる。

さらに、4.5 nm の試料においては、初期段階の溶出挙動をみるため、30 秒、1、3、5、20、30、40、60、120 分と細かく溶出を行い、各元素量を測定した。Fig. 7(a)に 5 分までと(b)に 120 分までの溶出挙動を示す。各元素における初期段階の溶出挙動を調査することは、腐食の経過を知る上で有用な結果となった。Co の溶出は、30 秒で 60 分に溶出される量の 1/4 が出ていることから、液滴を滴下するとすぐに溶出が起こっている。Co の溶出は 40 分以上で横這い状態となった。Cr は、5 分までの溶出量は Co 量に対して約 1/10 となり、磁性層の CoCr 比 (Co:Cr=3:1) と比較すると非常に少ない溶出量であった。その後少しずつ直線的に増加し、30 分くらいで磁性層の組成値に近づき、80 分あたりで Co 量より多くなった。一方、Ni は接液後 1 分まで溶出は見られず、その後 2 分ほどで Co 溶出量を越え、それ以降非常に速い速度で増加する傾向となった。これは、Fig. 4 や Fig. 5 の断面写真にもあるように、NiP 層は磁性層よりも腐食されやすく、選択的に

Fig. 6 Effect of DLC film thickness on elution behavior of (a) Co, (b) Cr, and (c) Ni.

Fig. 7 Effect of elution time on elution of Co, Cr and Ni. (a) Up to 5 min; (b) up to 120 min.

侵食が進むことを明確にあらわしている。

Fig. 6及び Fig. 7の溶出挙動と Fig. 4及び Fig. 5の断面 TEM 観察をもとに考えた、水蒸気によるディスクの腐食進行モデルを Fig. 8(a)~(c)に示す。初期の(a)では、DLC膜の被覆性不良部かつテクスチャーによる傷が深く入ることによりできた磁性層の凹部より電池反応により磁性層の Coと Crが溶出する。Fig. 5の断面写真では、磁性層の柱状結晶に沿った侵食がみられるため、結晶粒界から溶出が起きていると考えられる。次に(b)では、Niの溶出が始まり、NiP層の腐食が進行していくとともに、磁性層からの Co溶出は減速し、40分あたりから増加はみられない。Fig. 3で腐食部の数が5時間と100時間で変化しなかったことを考慮すると、この段階で DLC膜の被覆性不良

箇所数は決定され则认为る。一方で Crは徐々に増加し、30 分付近で磁性層の組成より多くなることから、この時点で磁性層の溶解は抑えられ、粒界に偏析している Cr層や Cr 下地層からの溶出が起きていると考える。(c)では、Niの溶出量は非常に速い速度で増加し、Co溶出量は一定となり、Cr 溶出量は増加し続けた結果、Co より多くなる。これは、Fig. 3にみられたように時間が経つと腐食部の数が増加するというよりも、形状が大きくなっていく様子から、限られた腐食部において CoCr 結晶粒界が徐々に侵食されながら、NiP 層の速い腐食が進んでいくと推定できる。

このように、SEMや TEMによる観察結果と溶出法による各元素溶出挙動を合わせることで、腐食モデルが

Fig.8 Proposed corrosion mechanism of magnetic recording media exposed to high humidity.

構築できた. Drop 法では, ディスクに直接液滴を接触させる溶出方法を行っているが, 水蒸気中での放置状態においては, Novotny らの報告にあるように, 高湿度環境下ではディスク表面の吸着水が腐食を引き起こすため, 同様の現象でディスクの侵食が起こると考える.

本報においては, 1種類のディスク構成について腐食のモデル化を行ったが, 本実験で使用した溶出試験方法は, 他の構成のディスクに対しても, 高湿度環境下における腐食を考察する上で有用な手段である. また, 今後は HDD の高記録密度化のために保護膜や基板および磁性層の膜構成などが大きく変わることや, 耐環境性の重要度も上がることから, 次世代機種に対しても活用可能な評価方法であると考ええる.

4. 結論

高湿度環境下における磁気ディスクの腐食は, 断面観察により, DLC 膜の被覆性不良箇所でありテクスチャーによる傷が深く入ることによりできた磁性層のくぼみ部分から起こることがわかった. その後は, CoCr 結晶粒界が徐々に侵食されながら, NiP 層の腐食が選択的に進んでいく様子が観察できた. また, 腐食過程の観察に加え, Co, Cr 及び Ni の溶出挙動を定量的に評価することで, 腐食のメカニズムを明らかにし, 水蒸気による腐食進行モデルを提案することができた.

References

- 1) G. L. McIntire, and C. F. Brucker : *IEEE Trans. Magn.* **24**, 5, 2221 (1988).
- 2) N. Harada, N. Honda, and K. Ouchi : *Singakugihou* (in Japanese), MR2000-25, 21 (2000).
- 3) V. Brusic, M. Russak, R. Schad, G. Frankel, A. Selius, and D. DiMilia : *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 42 (1989).
- 4) B. Balakrishnan, B. Tomicik, and D. J. Blackwood : *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B84 (2002).
- 5) S. Jung, and T. M. Devine : *J. Electrochem. Soc.*, **151**, B195 (2004).
- 6) Y. Ishikawa : *Materia* (in Japanese), **34**, 11 (1995).
- 7) V. Novotny, G. Itnyre, A. Homola, and L. Franco : *IEEE Trans. Magn.*, MAG-23, 3645 (1987).
- 8) Y. Onishi, H. Matsumura, T. Hase, H. Hayashi, M. Sato, and K. Katsumoto : *IEEE Trans. Magn.*, **25**, 3887 (1989).
- 9) E. T. Kuan, D. W. Park, J. Melo, D. Spaulding, J. J. Liu, and K. K. Kim : *IEEE Trans. Magn.*, **40**, 3195 (2004).
- 10) K. Tagami : *IEEE Trans. Magn.*, MAG-21, 1435 (1985).
- 11) R. Ji, T. Liew, T. C. Chong : *IEEE Trans. Magn.*, MAG-40, 3192 (2004).
- 12) A. Mizutani, H. Fukuda, Y. Yamaguchi, Y. Goto, and T. Yamamoto : *Proc. 63th Bunseikagaku-torunkai* (in Japanese), Himeji, 2002.
- 13) A. Mizutani, Y. Goto, N. Nakamura, H. Chiba, and K. Watanabe : *FUJITSU Sci. Tech. J.*, **42**, 1, 113 (2006).
- 14) Y. Maeda, M. Takahashi : *J. Apply. Phys.*, **68**, 4751 (1990).
- 15) H. Hoffmann : *IEEE Trans. Magn.*, MAG-22, 472 (1986).

2009年4月22日受理, 2009年7月16日採録