

フッ素系潤滑剤の吸着厚み、形態に関する X 線の測定

坂根康夫 (0014096)、若林明伸 (0014315)、池上雅子 (0014317)

株式会社松村石油研究所

【はじめに】

コンピュータの主記憶装置として広く使われる磁気ディスクドライブでは、磁気ディスクのデータ記録層である磁性膜を保護する目的でダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜が CVD 法などで形成され、更に最表面にはナノメートルオーダー厚みのフッ素化ポリエーテル高分子である液体潤滑剤が塗布され、磁気ヘッドとの接触による表面の破壊を防いでいる。近年更なる高密度化 (高記録容量化) を実現するために、磁気ディスク表面と磁気ヘッドとの飛行隙間は 10 nm 以下にまで下がり、高転送レートのためにその回転数は 10000 rpm を越えている。このような状況では磁気ディスク表面と磁気ヘッド表面とはニアコンタクト状態にあり、お互いの表面の摩擦・摩耗・破壊が問題となり、それらの問題を回避する為により薄い潤滑層で高い信頼性を達成することが求められている。そしてこのような要求を満足する高機能な潤滑剤層を開発するためには、まず潤滑剤の表面における吸着厚みやその形態を明らかにすることが重要である。

従来、潤滑剤の厚みを測定する方法

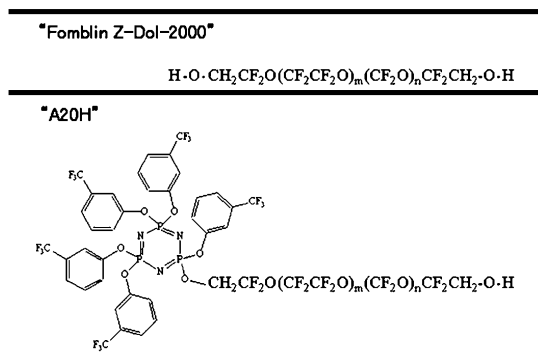
としては、エリプソメトリによる計測法や高感度反射法による FTIR 計測、ESCA による方法などが適用されている。これらの方法では一定の換算係数を用いての相対測定を行っており、物理的な絶対膜厚に関する正確な情報は得られていない。そこで本実験においては、フッ素化ポリエーテル潤滑剤を Si ウエファ基板上に塗布したものをサンプルとし、表面の全反射スペクトルを計測し、膜厚の絶対値測定を実施した。放射光による全反射スペクトル測定では、広い確度範囲での計測が可能で、通常のラボ X 線による全反射スペクトルでは計測できないような薄膜の測定が可能であり、ナノメートルオーダーの有機膜である磁気ディスク潤滑膜の計測に適する。

同時に、Si ウエファ上に DLC コートした基板や、実際の磁気ディスク基板を用いて同様の計測を行い、計測上の問題点の抽出を行った。

【実験方法】

フッ素化ポリエーテル潤滑剤として、磁気ディスクに対して従来から広く用いられてきたアウジモント社製の Fomblin Z-Dol-2000 と、それを変

成して耐久性を向上させ最新の磁気ディスクドライブでの採用が始まっている MORESCO 社製の A20H(2000) とを試料とした。これら潤滑剤の分子構造を以下に示す。



基板は直径 8 インチの Si ウエファから 25 x 150 mm の短冊を切り出し、一部はスパッタ法により表面に DLC 膜を形成した。また表面が DLC コートされた実際の磁気ディスクメディアを用いた測定も実施した。

潤滑剤の塗布には Dip 法を用い、液濃度と引き上げ速度をパラメーターとして所望の膜厚のサンプルを作製するが、磁気ディスクメディアで塗布条件を決定したのちに短冊状の Si ウエファに対して塗布を行った。塗布後に一部のサンプルでは加熱処理を行い、表面への付着力を増加させた。表 1 にサンプルの種類と塗布条件から予想される膜厚をまとめた。

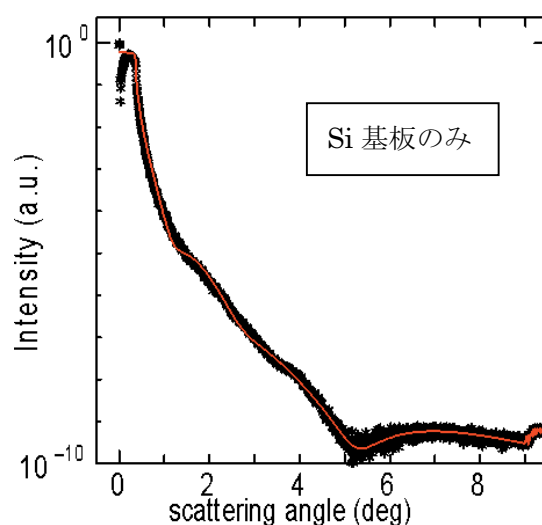
表 1. Si ウエファを基板とするサンプルの予想膜厚

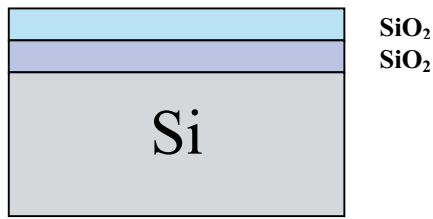
Sample Name	Lubricant	予想される膜厚 [nm] (注 1)
A	Z-Dol	0.84
B	A20H	0.93

(注 1) 同条件で Dip 塗布した磁気ディスクメディア表面に塗布された潤滑剤厚みをエリプソメータで計測した値を予想膜厚とした。

【結果と考察】

まず、Si ウエファのみの全反射スペクトルを図 1 に示す。強い放射光による広いダイナミックレンジを持つ今回の計測により、良好な全反射スペクトルが得られた (図中の太いライン)。ここで図中の細いラインは、異なる電子密度の膜 (自然酸化膜) が表面に存在することを仮定して計算により求めた反射率プロファイルを実測データにフィッティングさせたものである。





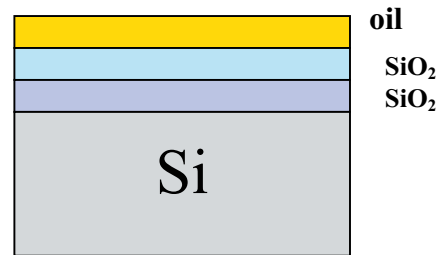
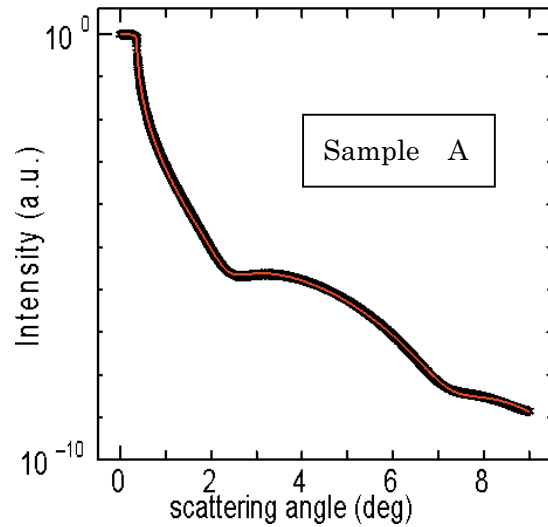
この結果、Si ウェファ表面に、電子密度の異なる2種の自然酸化膜が存在するモデルでよい一致を示した。このときの計算値から、自然酸化層の電子密度、膜厚、界面のラフネスは次のように見積もることができた。

Si ウェファのみの場合の計算結果

	電子密度	膜厚 [nm]	界面粗さ [nm]
SiO2(top)	1.896222	3.203935	1.139201
SiO2(bot.)	2.2	0.723871	0.260961
Si	2.33	(∞)	0.138503

ここで、下層のSiO₂及びSi基板の電子密度はバルクの値を適用した。以降、このSi自然酸化が2層存在する表面を前提に、その上に塗布した潤滑剤の膜厚を同様の手法でシミュレーションし、算出した。

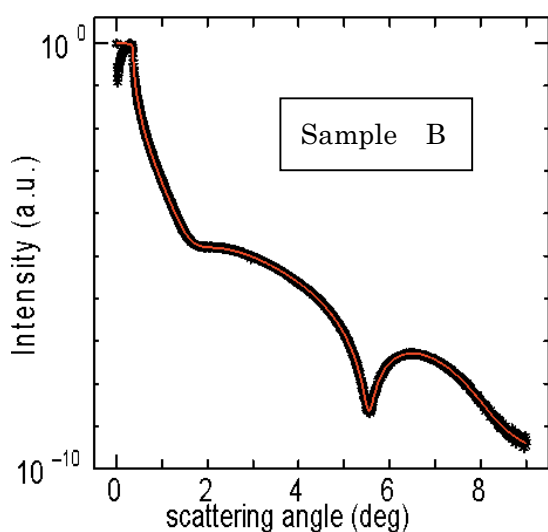
潤滑剤としてZ-Do1が0.84nm吸着していると予想されるサンプルAについての全反射スペクトルとその解析結果を次に示す。



Z-Do1を塗布したサンプルの計算結果

	電子密度	膜厚 [nm]	界面粗さ [nm]
Lube Layer	1.380725	0.692133	0.251548
SiO2(top)	1.482095	0.809388	0.068
SiO2(bot.)	2.28	2.755651	0.269455
Si	2.33	(∞)	0.66262

次に潤滑剤としてA20Hが0.93nm吸着していると予想されるサンプルBについての全反射スペクトルとその解析結果を示す。



A20H を塗布したサンプルの計算結果

	電子密度	膜厚 [nm]	界面粗さ [nm]
Lube Layer	1.575488	1.142549	0.288378
SiO ₂ (top)	1.509547	0.842261	0.091314
SiO ₂ (bot.)	2.28161	1.298038	0.18235
Si	2.33	(∞)	0.009

その他、Si ウエファ上に DLC をスパッタ法で製膜したサンプルについての全反射スペクトル測定を行ったが、DLC の膜厚が厚すぎたことや、膜厚の分布が大きかったことから、良好な解析結果が得られていない。更に、実際の磁気ディスクメディアを用いて、薄い DLC 上の潤滑剤の全反射スペクトル測定も行ったが、DLC 表面もしくは DLC と磁性膜界面での散乱が大きく、良好な全反射スペクトルが得られなかった。

【まとめと今後の課題】

今回の計測により、Si ウエファ上の極薄有機膜であるフッ素化ポリエーテル潤滑剤のナノメートルオーダーでの膜厚計測が放射光により可能であることを確認した。実際に計測したサンプルでは、Z-Do1 潤滑剤の膜厚が約 0.69 nm、A20H 潤滑剤の膜厚が約 1.14 nm であることが判明した。この場合、Si ウエファの表面に電子密度の異なる 2 層の自然酸化膜を仮定すると、実測とシミュレーションの結果が良く一致した。

今後は、潤滑剤の種類とともに、膜厚を変えて計測し、潤滑剤内部の構造（基板界面近傍と空気表面近傍との密度差など）が存在するかどうかを明らかにして行きたい。また、磁性膜を抜いて作製した磁気ディスクメディアなどを準備し界面散乱を抑え、実際の DLC 薄膜の上での潤滑剤の吸着厚みや内部構造・吸着形態解析について、放射光の各種測定を用いて解明してゆきたい。

最後に本実験では、財団法人高輝度光科学センター主幹研究員の廣沢一郎博士に、計測指導から得られた結果の解析に至るまで多くの指導と助言をいただきました。ここに感謝いたします。