

## フッ素系潤滑剤の吸着厚み、形態に関する X 線的測定 (第 2 報)

坂根康夫 (0014096)、若林明伸 (0014315)、平野智之 (0014758)

株式会社松村石油研究所

## 【はじめに】

ハードディスクドライブ (HDD) はコンピューターの主記憶装置として広く使用されている。近年更なる高密度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 10nm 以下にまで下がり、その回転数は 10000rpm を越えるものもある。磁気ヘッドとの高速での接触による磁気ディスクの表面破壊を防ぐために、磁性層の保護膜としてダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜が形成され、更にその最表面にはフッ素系潤滑剤が 1~2 ナノメートルという極薄膜の膜厚で塗布されている。ヘッドとの摩擦・磨耗により最表面の潤滑膜が枯渇すると、磁気ディスクの破損に繋がるため、より薄い膜厚でより耐久性の高い潤滑膜の形成が求められている。このようなより信頼性の高い次世代型潤滑剤の開発に取り組む上では、まず磁気ディスク表面での潤滑剤膜厚やその吸着形態を明確に把握する事が重要となる。

現在、潤滑剤の膜厚を測定する方法として、エリプソメータや高感度反射法 FT-IR、ESCA による計測法が一般的に適用されている。これらの測定法は、

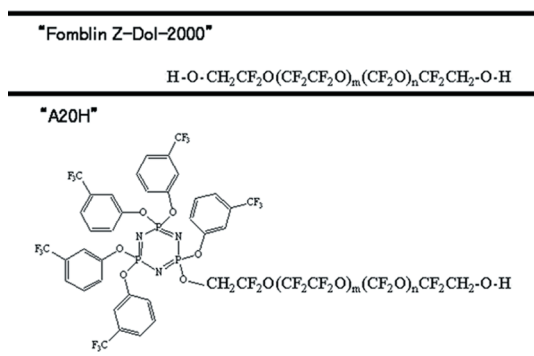
一定の換算係数を用いた相対測定であり、物理的な絶対膜厚に関する正確な情報は得られない。そこで本実験では、磁気ディスク用表面潤滑剤として用いられているパーフルオロポリエーテル (PFPE) 系潤滑剤を Si ウエファ基板上に塗布して測定サンプルとし、放射光 X 線反射率計測による絶対膜厚測定を実施した。放射光を用いた反射率計測では、通常のラボ X 線では検出できない広い角度領域までスペクトルを計測することが可能であり、ナノメートルオーダーの有機薄膜である磁気ディスク潤滑膜の計測手法として適する。

2004A トライアルユース実験にて、Si ウエファ上で PFPE 系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事を確認している。本実験では、Si ウエファ上の潤滑膜厚を汎用の膜厚測定装置であるエリプソメータを用いて予め計測し、放射光による X 線反射率計測より算出した絶対膜厚との相関について調査した。

## 【実験方法】

PFPE系潤滑剤として、磁気ディスクに対して従来から広く用いられてきたソルベイ社製のFomblin Z-Do1-2000と、その片側の末端基をフオスファゼン官能基で修飾することによりさらに耐久性を向上させた、MORESCO社製A20H(2000)を試料とした。A20Hは最新の磁気ディスクメディアに使用されている新規の潤滑剤である。これら潤滑剤の分子構造を図1に示す。

図1. PFPE潤滑剤の分子構造



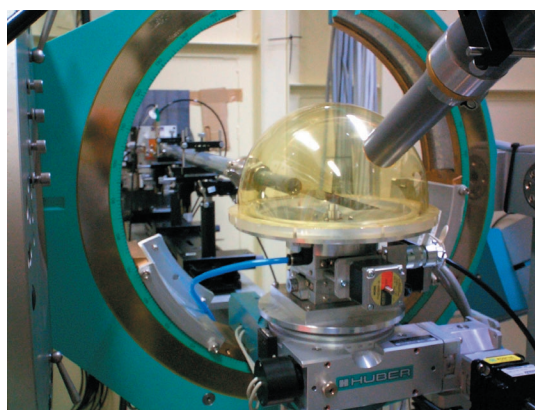
直径8インチのSiウエファから25×150mmの短冊を切り出し、サンプルの基板とした。潤滑剤の塗布にはDip法を用い、液濃度と引き上げ速度を制御することでSiウエファ基板上に任意の膜厚で塗布し、一部のサンプルについては加熱処理を行い、表面への付着力を増加させた。潤滑剤を塗布したSiウエファ基板について、ファイブラボ製エリプソメータMARY-102により潤滑剤の膜厚を計測した。サンプルの種類とエリプソメータによる計測値を表1に示す。

表1. エリプソメータ計測によるSiウエファ上の潤滑剤膜厚

Sample	Lubricant	エリプソによる計測値 [nm]
(i)	Z-Do1	0.51
(ii)	Z-Do1	1.00
(iii)	A20H	0.86
(iv)	A20H	3.70

放射光によるX線反射率測定は、サンプルをHeで満たしたカプトドーム内に設置し、大気によるバックグラウンドノイズを低減させた(図2)。入射X線のエネルギーは10KeVで、スリットにより0.1(h)×5.0(w)mmへ入射光を整形し、反射X線をダブルスリットに通した後に、NaIのシンチレーションカウンターで検出した。回折系はHuber製の多軸回折系を用いた。

図2. 放射光によるX線反射率計測の外観

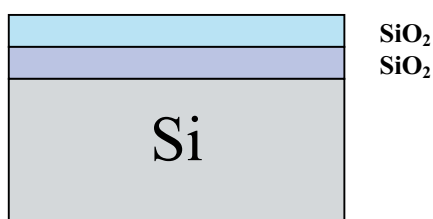
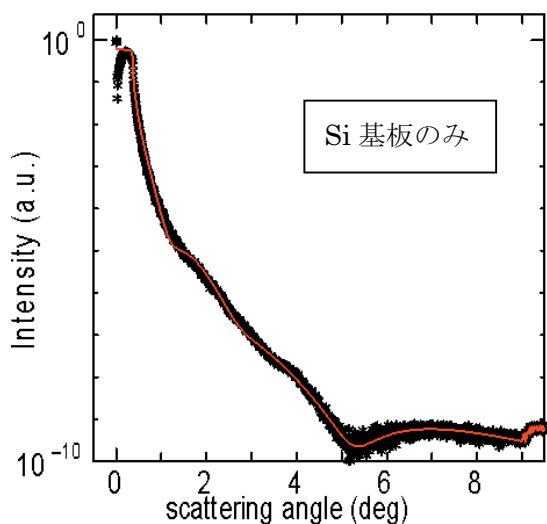


## 【結果と考察】

まず、Siウエファのみの全反射スペクトルを図3に示す。高い輝度の放射光を用いることで広いダイナミック

レンジで計測することができ、良好な反射率スペクトルが得られた（図中の太く黒いライン）。ここで図中の細く赤いラインは、Si ウエファ上に異なる電子密度の SiO<sub>x</sub> 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。

図 3. Si ウエファ基板のみの反射率プロファイル



この結果、Si ウエファ表面に、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（表 2）。

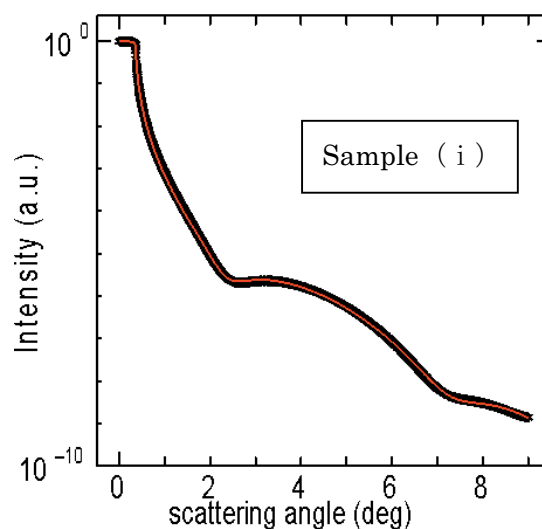
表 2. Si ウエファ基板の計算結果

	電子密度	膜厚 [nm]	界面粗さ [nm]
SiO <sub>2</sub> (top)	1.896222	3.203935	1.139201
SiO <sub>2</sub> (bot.)	2.2	0.723871	0.260961
Si	2.33	(∞)	0.138503

ここで、下層の SiO<sub>2</sub> 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。

次に、エリプソメータによる計測にて、Z-DoI が 0.51nm 吸着していると予想されるサンプル (i) についての反射率プロファイルとその解析結果を次に示す（図 4、表 3）。

図 4. Z-DoI を塗布したサンプルの反射率プロファイル



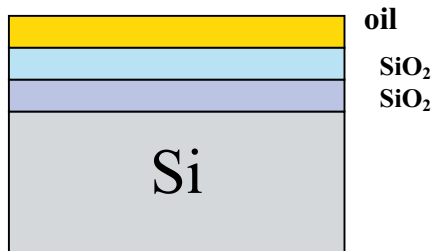


表 3. Z-Do1 を塗布したサンプルの計算結果

	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

潤滑剤 Z-Do1 を塗布したサンプル (i) の潤滑膜厚は、エリプソメータによる計測では 0.51 nm であったのに対し、放射光による計測では 0.69 nm と予想よりも厚く計測された。次に、潤滑剤 A20H を塗布したサンプルについての解析結果を示す (図 5, 表 4)。

図 5. A20H を塗布したサンプルの反射率プロフィール

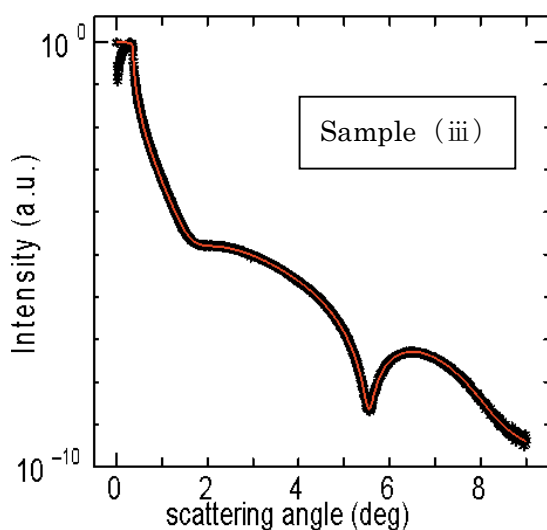


表 4. A20H を塗布したサンプルの計算結果

	電子密度	膜厚 [nm]	界面粗さ [nm]
Lube Layer	1.575488	1.142549	0.288378
SiO2(top)	1.509547	0.842261	0.091314
SiO2(bot.)	2.28161	1.298038	0.18235
Si	2.33	(∞)	0.009

潤滑剤 A20H を塗布したサンプル (iii) についても、エリプソメータによる計測では 0.86 nm であったのに対し、放射光による計測では 1.14 nm と予想よりも厚く計測された。この結果から、放射光による膜厚計測が予想よりも厚く計測されたのは潤滑剤の種類による影響ではないと考えられる。

エリプソメータでの測定膜厚と放射光による測定膜厚の相違についてさらに詳細に調査するため、サンプル (ii) と (iv) についても解析を実施し、算出した放射光による計測値とエリプソメータによる計測値の比較を表 5 に示す。

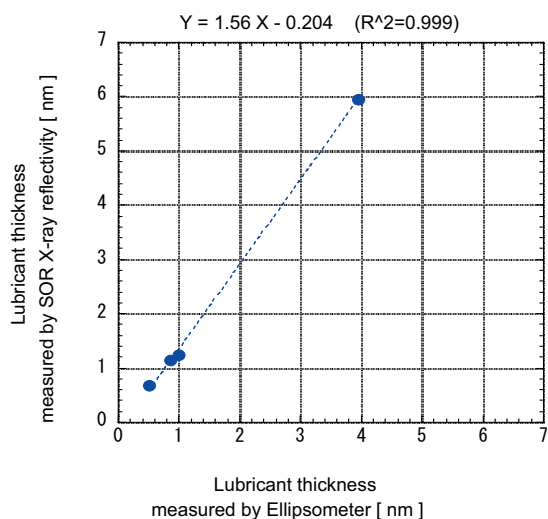
表 5. Z-Do1 を塗布したサンプルの計算結果

Sample	Lubricant	エリプソによる計測値 [nm]	放射光による計測値 [nm]
(i)	Z-Do1	0.51	0.69
(ii)	Z-Do1	1.00	1.24
(iii)	A20H	0.86	1.14
(iv)	A20H	3.70	5.96

いずれの潤滑剤についても、放射光 X 線による計測膜厚はエリプソメータ

による計測値よりも高い膜厚を示した。そこで、放射光による計測膜厚とエリプソメータによる計測膜厚との相関をさらに検証するため、横軸にエリプソメータによる計測値、縦軸に放射光による計測値を表示したグラフを作成し、図 6 に示す。

図 6. 放射光 X 線反射率による計測値とエリプソメータによる計測値の相関



潤滑剤の種類によらず、放射光 X 線反射率による計測値は、エリプソメータで計測した膜厚に対して良い相関を示した。放射光で計測した真の膜厚はエリプソメータで計測した膜厚の約 1.56 倍の厚みであった。

#### 【まとめと今後の課題】

今回の計測実験により、Si ウエファ上の有機薄膜である PFPE 系潤滑剤のナノメートルオーダーでの膜厚計測値は、エリプソメータによる膜厚計測値と良い相関関係にあることが明らか

かになった。放射光 X 線反射率計測により算出した各サンプルの絶対膜厚は、(i) Z-Do1 が 0.69 nm、(ii) Z-Do1 が 1.24 nm、(iii) A20H が 1.14 nm、(iv) A20H が 3.70 nm であり、予めエリプソメータで測定した膜厚の約 1.56 倍の厚みである。放射光 X 線反射率測定法は一般的な測定法（エリプソメータ、FT-IR, ESCA など）の膜厚校正手段としても有効であると考えられる。

今後は、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磁気ディスク表面及び多層膜界面での散乱を抑え、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、検討を行う予定である。また、潤滑剤をモノレイヤーで塗布したサンプルを作成し、潤滑剤の単分子膜厚の計測法としても、X 線反射率測定法を活用してゆきたい。

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。