

明 細 書

発明の名称：ハードディスク用平坦化膜形成組成物

技術分野

[0001] 本発明はハードディスク用被膜形成組成物とそれを用いたハードディスクの製造方法に関する。本発明の組成物から形成された被膜は平坦化と、磁性物質の被膜層への拡散抑制に効果がある。

背景技術

[0002] ハードディスクドライブはヘッドの高性能化とドライブメディア（磁性体）の高性能化が共に進行し、大容量化と小型化が進行している。

メディアドライブの高性能化という点では、面記録密度を高めることで大容量化が進んでいる。記録密度を高める上では磁気ヘッドの点で磁界広がり問題となり、磁気ヘッドを小さくする方向に進むがそれにも限界がある。ある値以下には小さくならないためにサイドライトと呼ばれる現象が発生する。サイドライトが発生すると記録時に隣接トラックへの書き込みを生じ、既に記録したデータに上書きしデータの消失を生じる。また、磁界広がり再生時に隣接トラックからの余分な信号を読み込み、クロストークを生じる。

このような問題を解決するためにトラック間を非磁性材料で充填し、物理的、磁氣的に分離することで解決しようとするディスクリートトラックメディアやビットパターンドメディアという技術が提案されている（特許文献１）。

トラック間に充填された非磁性材料からなる充填は、基板上に形成された凹凸を有する磁性層に非磁性材料を含む被膜形成組成物を被覆し、磁性層の表面までドライエッチングでエッチバックして磁性層と非磁性層が平坦になった平面を形成する。この非磁性層は底部や側部が磁性層と接触していて、磁性層から非磁性層に磁性材料の拡散が発生することがあり、これらの拡散を防止するためにポリシロキサン系の材料が用いられている（特許文献２）

。

一方で、光硬化性部位を有するスチレン系のポリマーが記載されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-100496号公報

特許文献2：特開2009-259370号公報

特許文献3：特開2010-024330号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、磁性体上に微細な溝（数十nm）を形成し、その溝に非磁性材料を充填し光硬化し平坦化して、磁性体部分と非磁性体部分を交互に有するトラックを形成するという、ディスクリットトラックメディアやビットパターンドメディアを製造するための方法に用いられる、非磁性体の充填剤、即ち平坦化膜形成組成物を提供することにある。

平坦化膜形成組成物には、前記微細な溝に十分に充填され、且つ光硬化時（露光時）と露光後焼成時に充填部分に収縮を生じないこと、そして充填部はコバルト成分等の磁性材料（コバルト、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、ニッケル、亜鉛、鉄、ルテニウム等）が充填部（非磁性層）に拡散するのを防止することができることが求められる。よって、本発明の目的は、このような要求性能を満たすハードディスク用平坦化膜形成組成物を提供すること、そして、それを用いたハードディスクの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、第1観点としてジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体、又は該重合体と光重合性化合物との混合物を含有する

光重合性被覆材を含み、且つ該被覆材中にはベンゼン環 1 モル当り 1 ～ 90 モル%のビニル基を含有していることを特徴とするハードディスク用平坦化膜形成組成物、

第 2 観点として前記ジビニル芳香族化合物がジビニルベンゼンである第 1 観点到に記載の平坦化膜形成組成物、

第 3 観点として前記光重合性化合物がアクリレート基、メタクリレート基、又はビニル基を有する化合物である第 1 観点又は第 2 観点到に記載の平坦化膜形成組成物、

第 4 観点として前記共重合体が更に付加重合性化合物由来の単位構造を有する共重合体である第 1 観点到第 3 観点的のいずれか 1 つに記載の平坦化膜形成組成物、

第 5 観点として更に光重合開始剤と溶剤を含む第 1 観点到第 4 観点的のいずれか 1 つに記載の平坦化膜形成組成物、

第 6 観点として磁性体上に凹凸を形成する第 1 工程、該凹凸を第 1 観点到第 5 観点的のいずれか 1 つに記載の平坦化膜形成組成物で被覆し被膜を形成する第 2 工程、エッチングにより該被膜を平坦化し磁性体表面を露出する第 3 工程を含むハードディスクの製造方法、

第 7 観点として前記第 1 工程における凹凸を、ナノインプリント法により形成する第 6 観点到に記載のハードディスクの製造方法、

第 8 観点として前記第 2 工程における被膜を、前記第 1 工程において形成された凹凸を被覆した平坦化膜形成組成物に光照射を行い、該平坦化膜形成組成物を硬化させる方法により形成する第 6 観点又は第 7 観点到に記載の製造方法、

第 9 観点として前記第 2 工程における被膜を、前記第 1 工程において形成された凹凸を被覆した平坦化膜形成組成物に光照射を行った後に、更に熱でリフローさせる方法により形成する第 6 観点又は第 7 観点到に記載の製造方法、

第 10 観点として前記第 3 工程における平坦化がドライエッチングにより

行われる第6観点乃至第9観点のいずれか1つに記載のハードディスクの製造方法、

第11観点として前記ドライエッチングが非ハロゲン系のドライエッチングガスを使用するものである第10観点に記載のハードディスクの製造方法、

第12観点として更に前記第3工程において平坦化した被膜の表面を、硬質物質により被覆する第4工程を含む第6観点乃至第11観点のいずれか1つに記載のハードディスクの製造方法、

第13観点として前記第4工程で用いられる硬質物質がダイヤモンドライクカーボンである第12観点に記載のハードディスクの製造方法である。

発明の効果

[0006] 磁性層に形成された微細な溝に非磁性材料を充填した後、非磁性材料をエッチバックすることにより、磁性体部分と非磁性体部分とを交互に有するトラックを形成する方法において、本発明の平坦化膜形成組成物は、非磁性材料として該磁性層の上に塗布したとき、優れた充填性を示し、また光硬化時（露光時）と露光後焼成時において収縮を生じにくいことから、平坦性の高い膜を形成することができる。

また本発明の平坦化膜形成組成物は、疎水性被覆材を含むことから大気中の水分の侵入による磁性体の部分腐食を防ぎ、そして腐食成分の非磁性層への拡散を防止することができる。

また、本発明のハードディスクの製造方法によると、表面の平坦性に優れ、磁性材料が非磁性層へ拡散しにくいハードディスクを好適に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図1は、合成例1で得られた重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

[図2]図2は、合成例2で得られた重合体の ^{13}C -NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0008] 微細な溝に平坦化膜形成組成物を充填させるための組成物として無機系化合物を用いる従来の組成物と、本発明のように、有機系化合物を用いる組成物を比較することにより、本発明の特徴が明らかとなる。

無機系化合物を含む平坦化膜形成組成物を用いる場合は、それを凹凸基板上に塗布し、200℃以上の温度での加熱によるリフローを行い、CMPや湿式エッチング等で無機被覆物を削り、加熱硬化し、ドライエッチングを行い平坦化させ、更にダイヤモンドライクカーボンの被覆を行うという方法が採られていた。

一方、本発明の有機系化合物を含む平坦化膜形成組成物を用いる場合は、それを凹凸基板上に塗布し、露光し、その後必要であれば露光後加熱を行い、次いでドライエッチングを行い平坦化させ、更にダイヤモンドライクカーボンの被覆を行うという方法が一般に採られる。

また、無機系材料（例えばポリシロキサン）を用いた場合にあっては、CMPや湿式エッチングで無機被覆部分を除去した後にドライエッチングによってエッチバックすることによる平坦化が行われるが、その際の無機系材料のエッチバックでは通常フッ素系のガスを用いて効率のよいエッチングが行われる。しかし、フッ素系ガスはエッチングしたときにフッ酸（HF）が生成することが知られており、HFは磁性材料を腐食させる原因となる。また、フッ素系ガスはエッチングした後の膜表面にラフネスが発生することがある。

一方、本発明では凹凸が形成された磁性層の表面に、有機系化合物からなる非磁性体を含む平坦化膜形成組成物を塗布法により被覆し、その後に非ハロゲン系ガス（例えば酸素系ガス）によってエッチバックを行い、この非磁性層のエッチバックにより磁性層と非磁性層が表面で交互に並ぶ平坦な面を形成することができる。この際、酸素系ガスによるエッチングのために非磁性層はエッチングされるが、磁性層は影響を受けない。つまり、フッ素系ガスを用いたエッチバックにおける腐食等の問題が生じない。

従って、本発明では非磁性層の充填部はコバルト成分等の磁性材料の非磁性層部分への拡散（いわゆるコバルトコロージョン）を防止することができ、これによって磁性層と非磁性層の両方が磁性体化してトラックが混在化することを防止することができる。

[0009] 次に、斯かる特徴的な作用効果を営む本発明の組成物の構成を説明する。

本発明はジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体からなる群より選択される少なくとも１種の重合体、又は該重合体と光重合性化合物との混合物を含有する光重合性被覆材を含み、且つ該被覆材中にはベンゼン環１モル当たり１～９０モル％のビニル基を含有していることを特徴とするハードディスク用平坦化膜形成組成物である。ベンゼン環１モル当たり１～９０モル％のビニル基を含有することとは、ベンゼン環１００モルに対して、１～９０モルのビニル基を含有していることである。

そして、該平坦化膜形成組成物は、更に光重合開始剤と溶剤（有機溶剤）とを含み、必要により界面活性剤、光増感剤、及び紫外線吸収剤を含むことができる。

平坦化膜形成組成物の固形分は０．０１～２０質量％、又は０．１～１０質量％、又は０．１～５質量％として用いることができる。ここで固形分とは平坦化膜形成組成物中で溶剤を除いた残りの成分の割合であり、それらが光硬化（必要により露光後加熱）により固化するものである。

前記平坦化膜形成組成物中の光重合性被覆材は、ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体のうち少なくともいずれか１種の重合体を含有するものであって良く、また、該重合体と光重合性化合物との混合物を含有するものであっても良い。

該被覆材中にはベンゼン環１モル当たり１～９０モル％、又は１～６０モル％、又は１～４０モル％、又は１～２０モル％、又は１～１０モル％、又は４０～９０モル％のビニル基を含有するものである。

前記重合体中には、ベンゼン環１モル当たり１～９０モル％、又は１～６０

モル%、又は1～40モル%、又は1～20モル%、又は1～10モル%のビニル基を含有することができる。

そして前記重合体と光重合性化合物とを含む混合物中には、ベンゼン環1モル当たり1～90モル%、又は1～60モル%、又は1～40モル%、又は1～20モル%、又は1～10モル%、又は40～90モル%のビニル基を含有することができる。

[0010] ジビニル芳香族化合物は2つのビニル基が重合に関与することができるが、本発明に用いられる重合体では2つのビニル基が重合に関与した単位構造と、1つのビニル基が重合に関与しもう一方のビニル基が未反応で残存している単位構造との両単位構造を含むことができる。これらの未反応で残存しているビニル基と光重合性化合物のビニル基を合わせて光重合性被覆材中にはベンゼン環に対して1～90モル%のビニル基を有している。

ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体又は該単位構造を有する共重合体は重量平均分子量が5000～200000、又は5100～200000、又は5500～100000の範囲が好ましい。

前記単独重合体又は共重合体はオリゴマー状の低分子重合体を含んでいても良く、上記分子量範囲に属するものであれば使用することができる。

固形分中の被覆材の割合は50～99質量%、又は60～95質量%、又は70～90質量%の範囲で用いることができる。

ジビニル芳香族化合物としては、ジビニルベンゼン（*o*-ジビニルベンゼン、*m*-ジビニルベンゼン、*p*-ジビニルベンゼン）、ジイソプロペニルベンゼン（1,2-ジイソプロペニルベンゼン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン等）、ジビニルナフタレン（1,3-ジビニルナフタレン、1,8-ジビニルナフタレン、1,4-ジビニルナフタレン、1,5-ジビニルナフタレン、2,3-ジビニルナフタレン、2,7-ジビニルナフタレン、2,6-ジビニルナフタレン等）、ジビニルビフェニル（4,4'-ジビニルビフェニル、4,3'-ジビニルビフェニル、4,2'-ジビニルビフェニル、3,2'-ジビニルビフェニル、3

、3'-ジビニルビフェニル、2,2'-ジビニルビフェニル、2,4-ジビニルビフェニル等）、及びそれらの誘導体等が挙げられるがこれらに制限されるものではなく、また、これらは単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

また、本発明において、ジビニル芳香族化合物としてはジビニルベンゼンが特に好ましい。

[0011] ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体と光重合性化合物との混合物の場合は、該重合体と光重合性化合物との割合は100重量部：100重量部～300重量部、又は100重量部：50重量部～200重量部の範囲で用いることができる。

また、固形分中での光重合開始剤は0.5～30質量%、又は5～30質量%、又は10～30質量%の範囲で用いることができる。

また、固形分中での界面活性剤の添加剤は0.0001～1質量%、又は0.001～0.5質量%の範囲で使用するすることができる。

また、固形分中での光増感剤の添加剤は0.01～5質量%、又は0.1～1質量%の範囲で使用するすることができる。

また、固形分中での紫外線吸収剤の添加剤は0.01～5質量%、又は0.1～1質量%の範囲で使用するすることができる。

[0012] ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する重合体は更にビニル系化合物等の付加重合性化合物由来の単位構造を有する共重合体とすることが可能である。即ち、ジビニル芳香族化合物以外にビニル系化合物等の付加重合性化合物を共重合させることができる。該付加重合性化合物は、ジビニル芳香族化合物100重量部に対して300重量部以内、200重量部以内の範囲で用いることができる。

この付加重合性化合物としては、例えばアクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、アクリルアミド化合物、メタクリルアミド化合物、ビニル化合物、スチレン化合物、マレイミド化合物、アクリロニトリル等

が挙げられる。

[0013] アクリル酸エステル化合物としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ノルマルヘキシルアクリレート、イソプロピルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルアクリレート、2-ブromoエチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン及びグリシジルアクリレートが挙げられ、更にアクリル酸スチリル、アクリル酸アルケニルが挙げられる。ここでアルケニル基は炭素原子数2～10の範囲で例示することができる。例えばアクリル酸ビニル、アクリル酸アリル、アクリル酸3-ブテニル、アクリル酸4-ペンチル、アクリル酸5-ヘキシル等が挙げられる。

[0014] メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ノルマルヘキシルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェニルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリクロロエチルメタクリレート、2-ブromoエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリック-6-ラクトン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、グリシジルメタクリレート、2-フェニルエチルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート及びブromoフェニルメタクリレート

等が挙げられ、更に（メタ）アクリル酸スチリル、（メタ）アクリル酸アルケニルが挙げられる。ここでアルケニル基は炭素原子数2～10の範囲で例示することができる。例えば（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸3-ブテニル、（メタ）アクリル酸4-ペンチル、（メタ）アクリル酸5-ヘキシル等が挙げられる。

[0015] アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド化合物、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ベンジルメタクリルアミド、N-フェニルメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド及びN-アントリルアクリルアミド等が挙げられる。

[0016] ビニル化合物としては、ビニルアルコール、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、ビニル酢酸、ビニルトリメトキシシラン、2-クロロエチルビニルエーテル、2-メトキシエチルビニルエーテル、ビニルナフタレン及びビニルアントラセン等が挙げられる。

スチレン化合物としては、スチレン、ヒドロキシスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン、メトキシスチレン、シアノスチレン及びアセチルスチレン等が挙げられる。

マレイミド化合物としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド及びN-ヒドロキシエチルマレイミド等が挙げられる。

[0017] 光重合性化合物はアクリレート基、メタクリレート基、又はビニル基を有する化合物が挙げられる。

ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体と光重

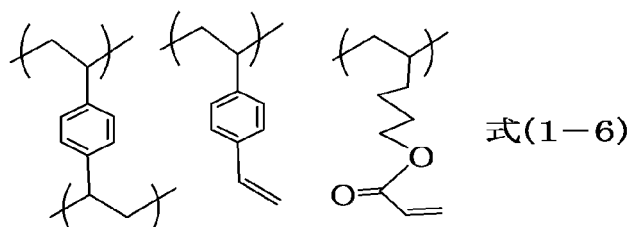
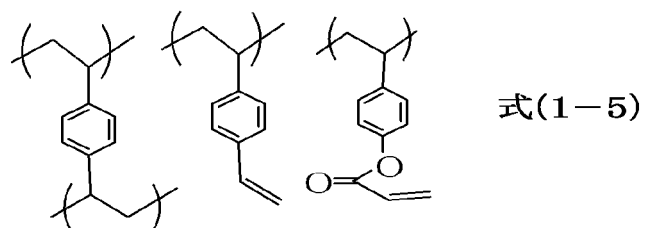
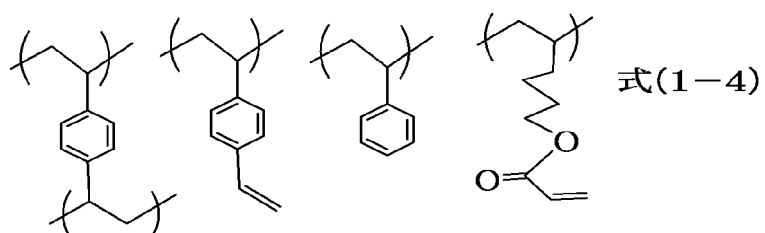
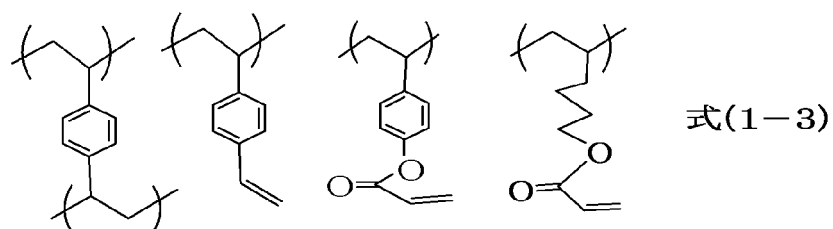
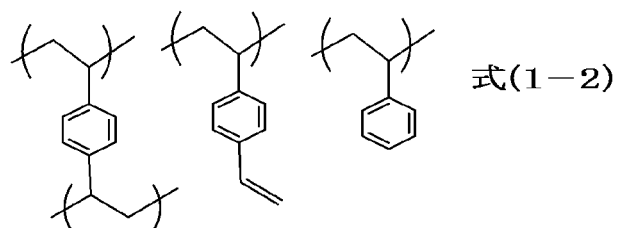
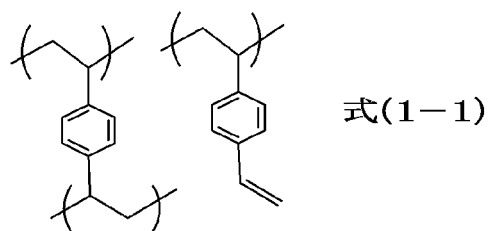
合性化合物とを含む混合物において、光重合性化合物はジビニルベンゼン、
(メタ) アクリル酸スチリル、(メタ) アクリル酸アルケニルが挙げられる。
ここでアルケニル基は炭素原子数 2 ～ 10 の範囲で例示することができる。
例えば(メタ) アクリル酸ビニル、(メタ) アクリル酸アリル、(メタ)
アクリル酸 3-ブテニル、(メタ) アクリル酸 4-ペンチル、(メタ) アク
リル酸 5-ヘキシル等が挙げられる。

また光重合性化合物はポリ(メタ) アクリレートが挙げられ、用いられる
(メタ) アクリレートは例えば上記(メタ) アクリレート基を有する化合物
を例示することができる。またそれらはヒドロキシル基等の置換基を有する
こともできる。

ジビニルベンゼンを含む重合体は例えば以下に例示することができる。

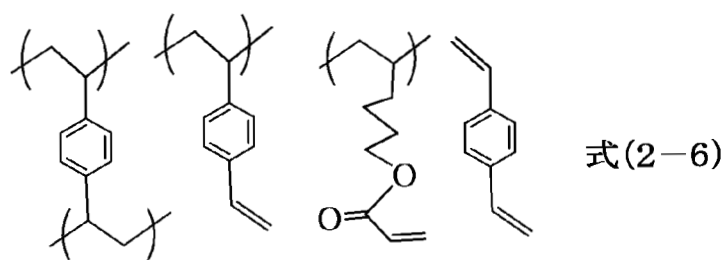
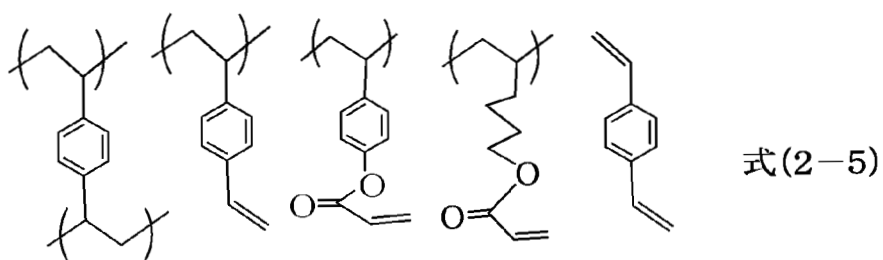
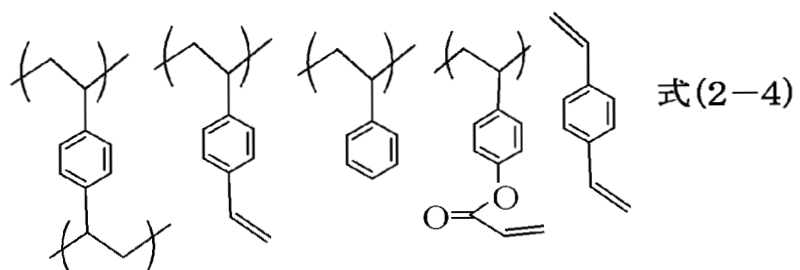
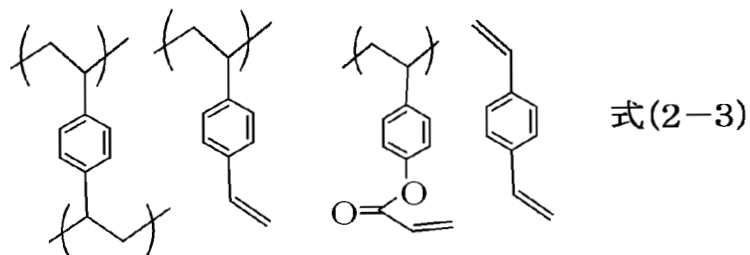
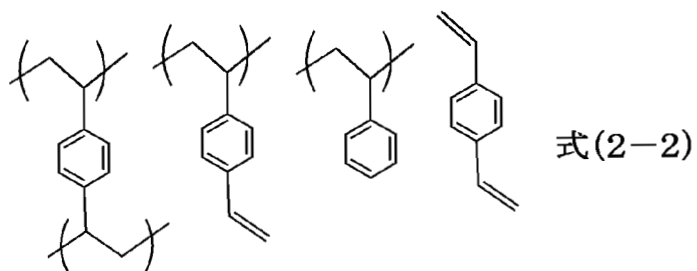
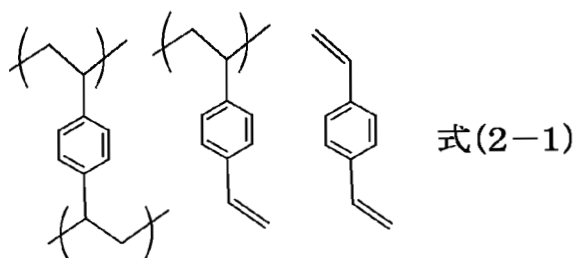
[0018]

[化1]

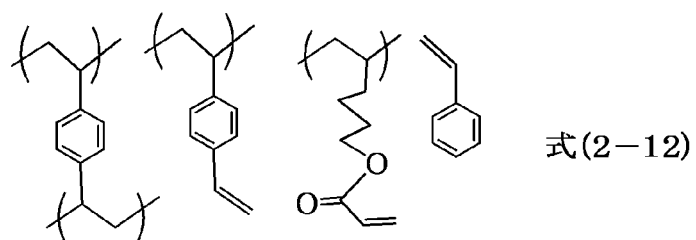
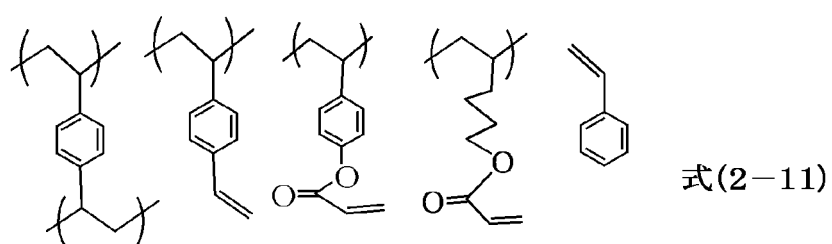
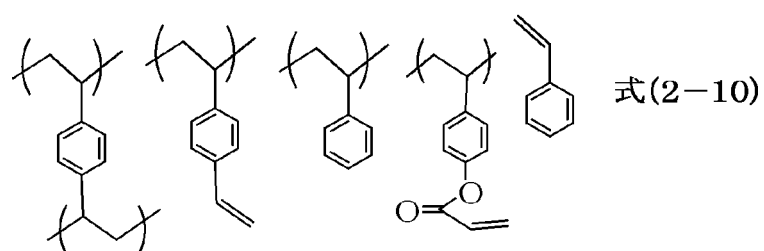
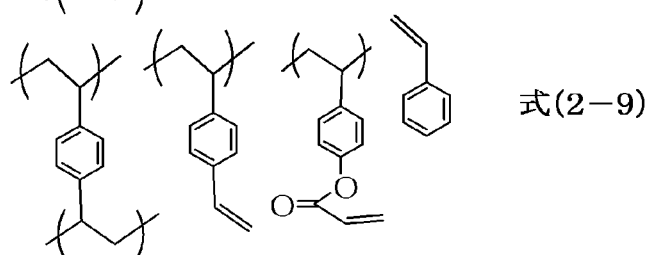
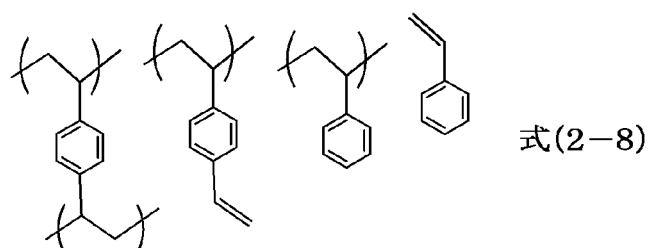
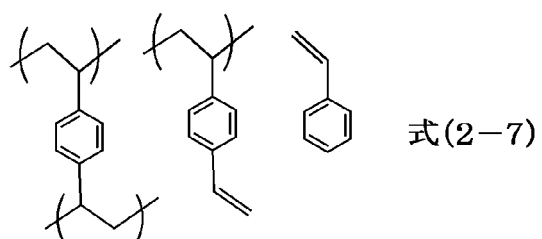


[0019] ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体と光重合性化合物とを含む混合物は以下に例示することができる。

[化2]

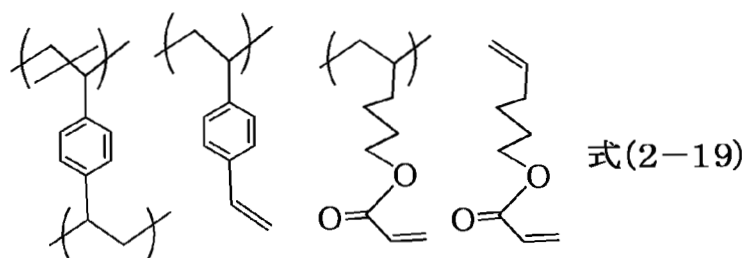
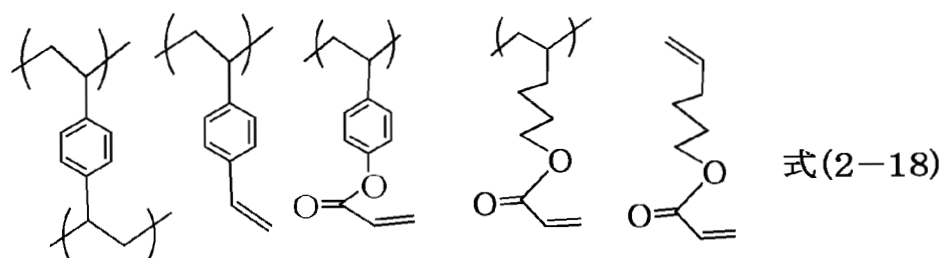
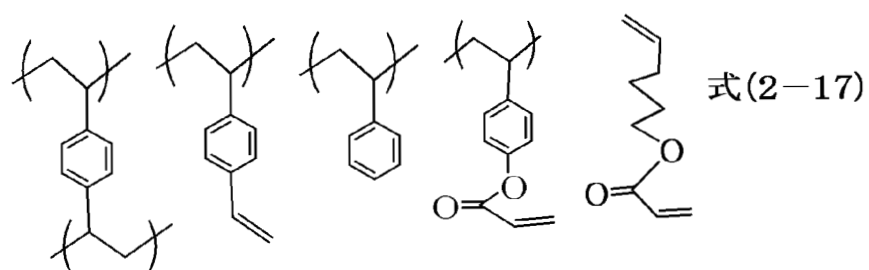
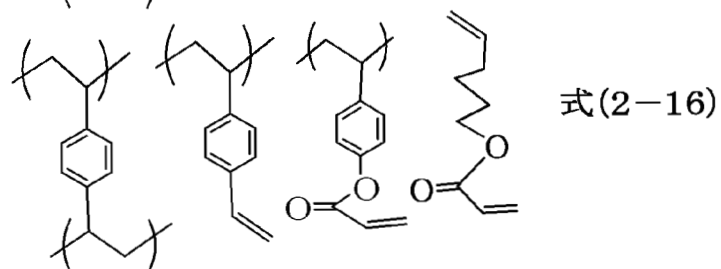
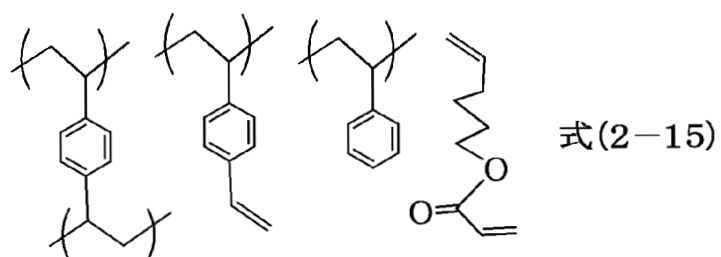
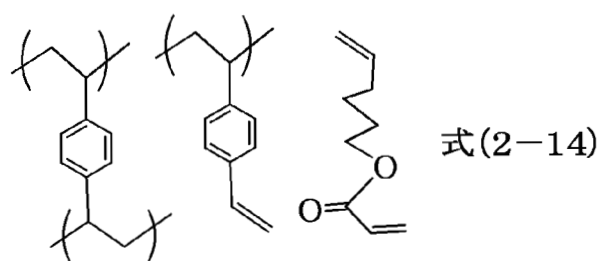


[0020] [化3]

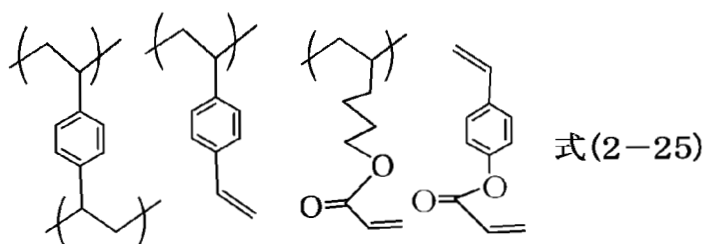
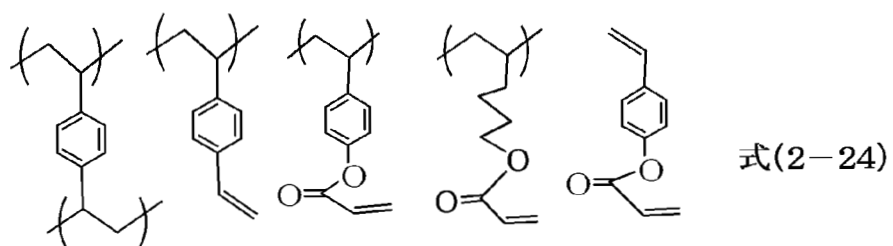
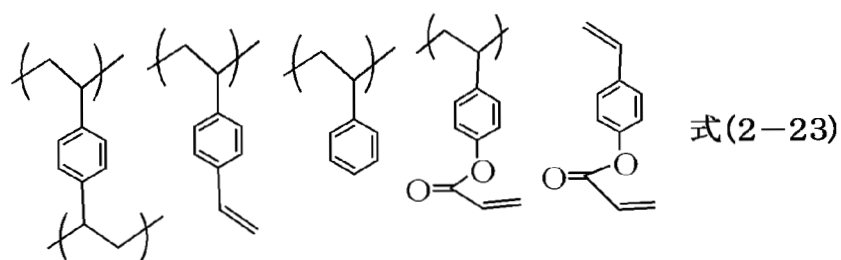
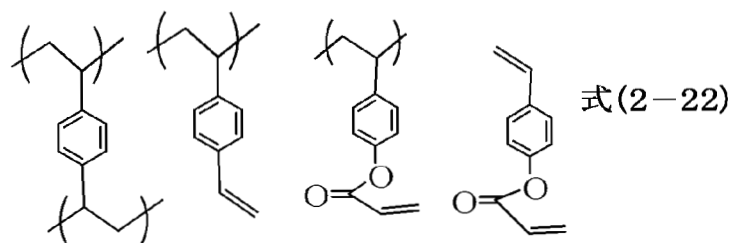
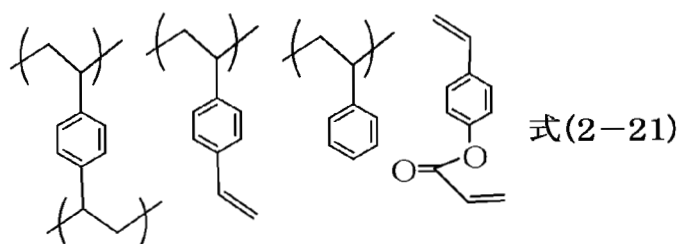
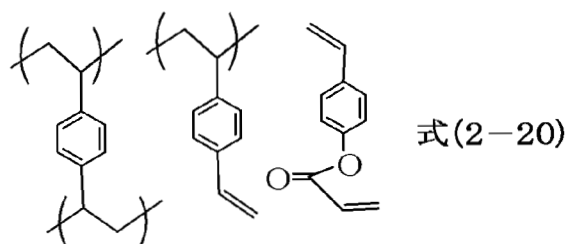


[0021]

[化4]

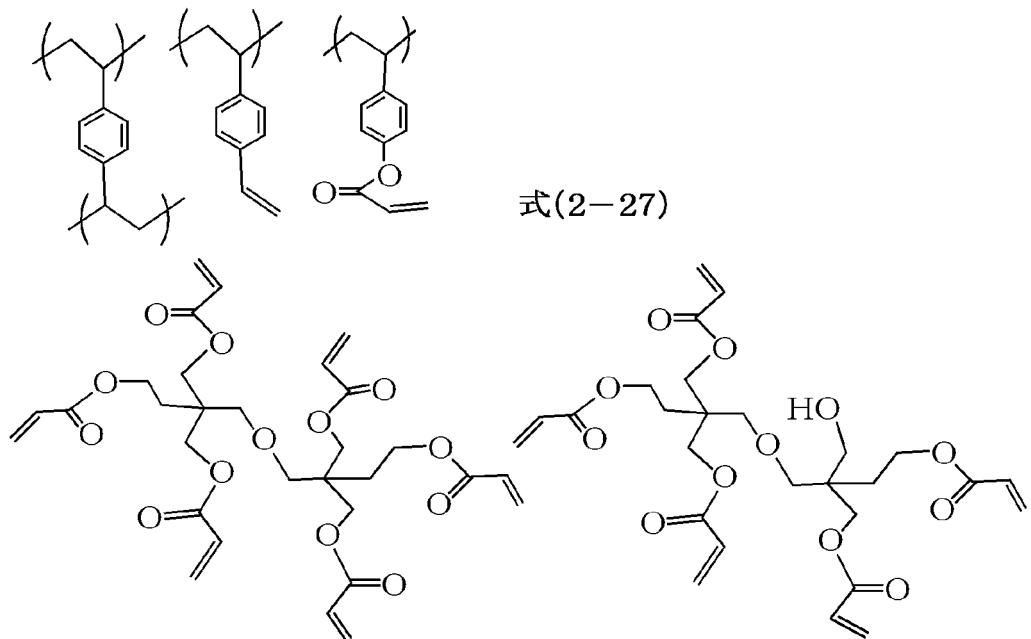
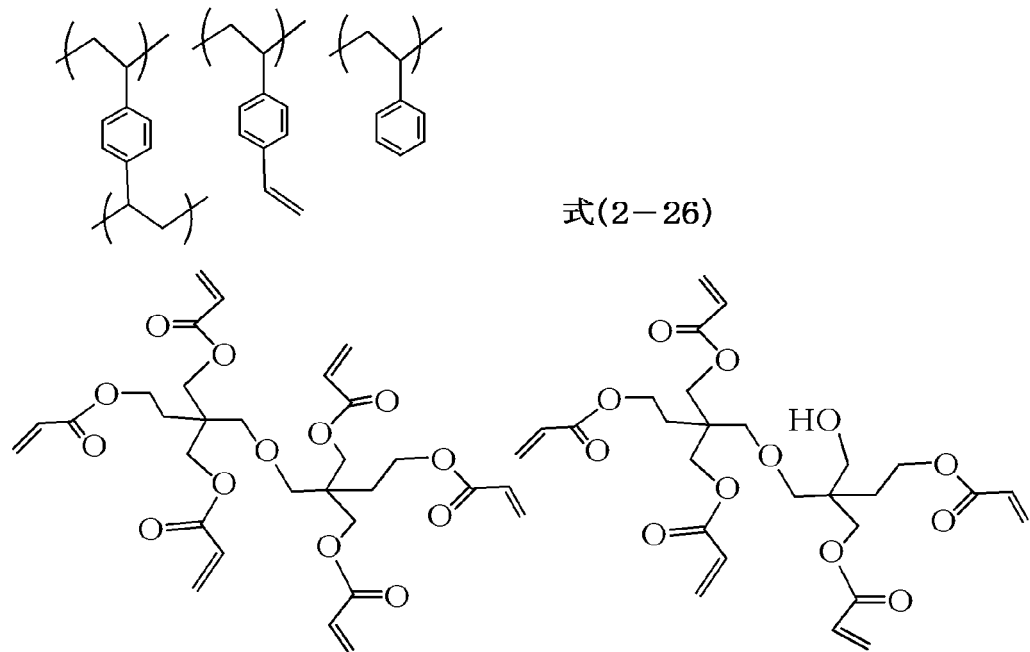


[0022] [化5]



[0023]

[化6]



[0024] 本発明の平坦化膜形成組成物における光重合開始剤は、光照射によって前記光重合性基の重合を開始することができる作用を有する化合物であれば特に限定はない。光照射により酸（ブレンステッド酸またはルイス酸）、塩基、ラジカル、又はカチオンを発生する化合物を使用することができる。特に光ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

上記光ラジカル重合開始剤は、例えば商品名イルガキュア 3 6 9（式 3-1、BASF ジャパン（株）製、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1）、

商品名イルガキュア 5 0 0（式 3-2、BASF ジャパン（株）製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンとベンゾフェノンの混合物）、

商品名イルガキュア 8 1 9（式 3-3、BASF ジャパン（株）製、ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイン）-フェニルフォスフィンオキサイド）

商品名イルガキュア 6 5 1（式 3-4、BASF ジャパン（株）製、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン）、

商品名イルガキュア 1 8 4（式 3-5、BASF ジャパン（株）製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）、

商品名ダンロキュア 1 1 7 3（式 3-6、BASF ジャパン（株）製、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン）、

商品名イルガキュア 2 9 5 9（式 3-7、BASF ジャパン（株）製、1-（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチル）-1-プロパン-1-オン）、

商品名イルガキュア 1 2 7（式 3-8、BASF ジャパン（株）製、2-ヒドロキシ-1-（4-（4-（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル）ベンジル）フェニル）-2-メチルプロパン-1-オン）、

商品名イルガキュア 9 0 7（式 3-9、BASF ジャパン（株）製、2-メチル-1-（4-メチルチオフェニル）-2-モルフォリノプロパン-1-オン）、

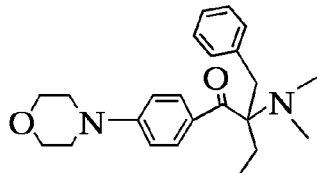
商品名イルガキュア 3 7 9（式 3-10、BASF ジャパン（株）製、2-（ジメチルアミノ）-2-（4-（メチルフェニル）メチル）-1-（4-（4-モルホリニル）フェニル）-1-ブタノン）、

商品名イルガキュア O X E 0 1（式 3-11、BASF ジャパン（株）製、1, 2-オクタンジオン 1, 4-（4-フェニルチオ）-2-（O-ベン

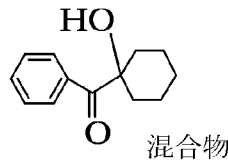
ゾイルオキシム)、

商品名Lucirin TPO (式3-12、BASFジャパン(株)製、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド)等が挙げられる。

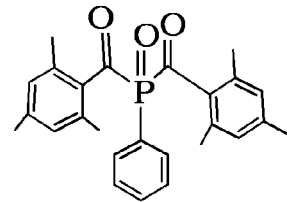
[0025] [化7]



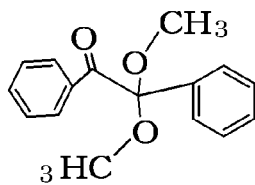
式(3-1)



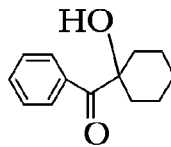
式(3-2)



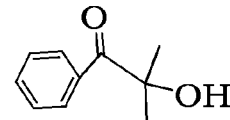
式(3-3)



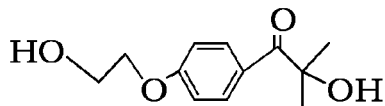
式(3-4)



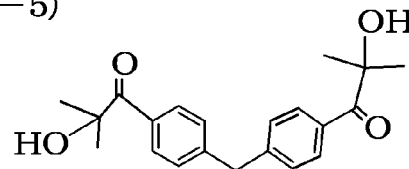
式(3-5)



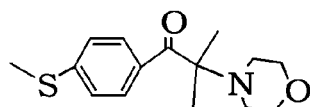
式(3-6)



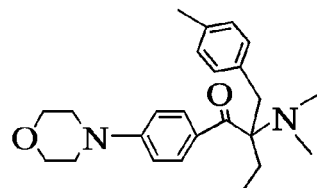
式(3-7)



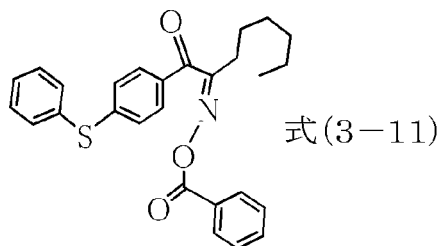
式(3-8)



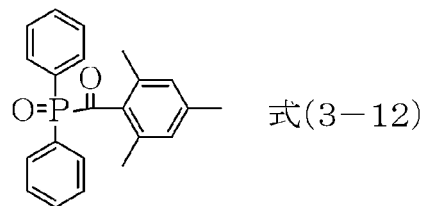
式(3-9)



式(3-10)



式(3-11)



式(3-12)

[0026] 本発明の平坦化膜形成組成物は界面活性剤を含有することができる。

それら界面活性剤としては例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフエノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフエノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、商品名メガファックF-553、F-554、F171、F173、R-08、R-30、R-30-N（大日本インキ化学工業（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で使用してもよいし、また二種以上の組み合わせで使用することもできる。

[0027] 本発明の平坦化膜形成組成物は光増感剤を含有することができる。

光増感剤としては、例えば、チオキサンテン系、キサンテン系、ケトン系、チオピリリウム塩系、ベーススチリル系、メロシアニン系、3-置換クマリン系、3,4-置換クマリン系、シアニン系、アクリジン系、チアジン系、フェノチアジン系、アントラセン系、コロネン系、ベンズアントラセン系

、ペリレン系、メロシアニン系、ケトクマリン系、フマリン系、ボレート系等が挙げられる。

上記光増感剤は、単独又は２種以上の組み合わせで使用することができる。当該光増感剤を用いることによって、UV領域の波長を調整することもできる。

上記紫外線吸収剤としては、例えば、TINUVIN（登録商標）PS、同99-2、同109、同328、同384-2、同400、同405、同460、同477、同479、同900、同928、同1130、同111FDL、同123、同144、同152、同292、同5100、同400-DW、同477-DW、同99-DW、同123-DW、同5050、同5060、同5151（BASFジャパン（株）製）等が挙げられる。

上記紫外線吸収剤は、単独又は２種以上の組み合わせで使用することができる。当該紫外線吸収剤を用いることによって、光硬化時に膜の最表面の硬化速度を制御することができ、薄膜の光硬化性を向上できる場合がある。

[0028] 本発明の平坦化膜形成組成物は被覆材と光重合開始剤と有機溶剤を含むことができるが、該有機溶剤としてはトルエン、p-キシレン、o-キシレン、スチレン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、

ジエチレングリコール、1-オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、1-メトキシ-2-ブタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、γ-ブチルラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルノーマルブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸イソプロピルケトン、酢酸ノーマルプロピル、酢酸イソブチル、酢酸ノーマルブチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、アリルアルコール、ノーマルプロパノール、2-メチル-2-ブタノール、イソブタノール、ノーマルブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、1-オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、1-メトキシ-2-ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、イソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノンが挙げられる。

[0029] 本発明は、磁性体上に凹凸を形成する第1工程、該凹凸を第1観点乃至第4観点のいずれか1つに記載の平坦化膜形成組成物を被覆し被膜を形成する第2工程、エッチングにより平坦化し磁性体表面を露出する第3工程を含むハードディスクの製造方法である。

[0030] 第1工程において磁性体上に凹凸を形成する方法は、例えば磁性体上に光又は熱ナノインプリント法を用いてトラックパターンを形成する。そのパターンを用いてドライエッチング法により磁性体面を加工し凹凸を形成する。この時に用いるエッチングガスとしては、酸素、アルゴン、フッ素系ガスに

よるドライエッチングによって行なわれることができる。より好ましくは酸素、アルゴンである。フッ素系ガスとしては、例えば、テトラフルオロメタン (CF_4)、パーフルオロシクロブタン (C_4F_8)、パーフルオロプロパン (C_3F_8)、トリフルオロメタン、及びジフルオロメタン (CHF_2) 等が挙げられる。フッ素系ガスを用いてドライエッチングした場合、エッチング時に HF が生成する場合があります、この HF が磁性体を腐食することがある。

[0031] 第2工程では、凹凸が形成された磁性体面に本発明の平坦化膜形成組成物が被覆（塗布）される。

第2工程の平坦化膜形成組成物を被覆し被膜の形成が、被覆物に光照射を行い硬化させる方法である。

塗布は例えば、スピンコート法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、ロールコート法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方法を採用できる。

スピンコート法は好ましく用いることができる。例えば $10 \sim 10000$ rpm の回転数で、 $3 \sim 60$ 秒間適用することができる。

膜厚としては $5 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲とすることが可能であるが、凹凸が数十 nm であるために、特に $5 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲で用いることが可能である。

平坦化膜形成組成物を凹凸面を有する磁性体上に塗布し、平坦化膜形成組成物で凹凸面が充填され、更にその上に平坦化膜形成組成物を上塗りし被膜を形成することができる。この平坦化膜形成組成物による被膜は光硬化によって硬化する。

[0032] 第2工程では、溶媒を蒸発させる目的で乾燥工程を加えても良い。

乾燥機器としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレート、オーブン、ファーネスを用いて、適切な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で焼成させればよい。これにより、均一な製膜面を有する平坦化膜（被膜）を得ることが可能である。

乾燥温度は、溶媒を蒸発させる目的では、特に限定されないが、例えば40～150℃で行うことができる。

- [0033] 光照射は、例えば、波長が150nm～1000nm、または200～700nm、または300～600nmである光を用いて行うことができる。光照射は例えば、超高圧水銀ランプ、フラッシュUVランプ、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、DEEP-UV（深紫外）ランプ、キセノンショートアークランプ、ショートアークメタルハライドランプ、YAGレーザ励起用ランプ及びキセノンフラッシュランプ等を使用して行うことができる。例えば、超高圧水銀ランプを用い、紫外域の289nm、297nm、303nm、313nm（j線）、334nm、365nm（i線）や、可視光域の405nm（h線）、436nm（g線）、546nm、579nmの波長をピークとした輝線スペクトルを含めた波長250nm程度から650nm程度までの全波長を照射することによって行うことができる。照射量としては10～1000mW/cm²、又は10～200mW/cm²で2～100秒、又は5～20秒間行われる。

- [0034] 露光後、必要に応じて露光後加熱（post exposure bake）を行なうこともできる。露光後加熱は、加熱温度50℃～200℃、加熱時間1～10分間から適宜、選択される。

平坦化膜形成組成物を塗布する磁性体の材質はコバルト、アルミニウム、ジルコニウム、クロム、ニッケル、亜鉛、鉄、ルテニウム等を組み合わせた合金である。また、これらの磁性体は大気中においても腐食しやすい性質を有していることがあり、磁性体の上に数nmのダイヤモンドライクカーボンが積層されていても良い。

また、第2工程の平坦化膜形成組成物を被覆し被膜の形成が、被覆物に光照射を行った後に熱でリフローさせることができる。

第2工程として、凹凸が形成された磁性体面に本発明の平坦化膜形成組成物を用いて得られた被膜を熱でリフローさせる。この時にリフローさせた後の被膜のラフネスは1nm以下となることが良い。これは、被膜の上を磁気

ヘッドが飛行する際に接触させないためである。

乾燥機器としては、特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレート、オーブン、ファーネスを用いて、適切な雰囲気下、すなわち大気、窒素等の不活性ガス、真空中等で焼成させればよい。これにより、均一な製膜面を有する被膜を得ることが可能である。

乾燥温度は、被膜をリフローさせる目的では、特に限定されないが、例えば50～200℃で行うことができる。

[0035] 第3工程として、被膜で被覆された面を磁性体面が露出するまでドライエッチングを行って、磁性体面と該被膜面を平坦化する。この時に用いられるエッチングガスは非ハロゲン系の酸素、又は酸素を含むガスが用いられる。

このようにして磁性体面（層）に非磁性体（本発明の平坦化膜が充填された溝）の溝がトラックパターンとして形成され、磁性体面（層）と非磁性体面（層）は平坦な面を形成している。

本発明では更に第4工程として、平坦化された上記面上に厚み数十nmの硬質物質を蒸着により被覆することができる。硬質物質としてはダイヤモンドドライカーボンが挙げられる。

実施例

[0036] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた各測定装置は以下のとおりである。

膜厚の測定はジェー・エー・ウーラム・ジャパン製の多入射角分光エリプソメーターVASEを使用した。

原子間力顕微鏡はエスアイアイ・ナノテクノロジー（株）製、Nano Naviltraceを用い、カンチレバーはSI-DF40（背面ALLコート）を用いて測定した。

UV照射装置はオーク製作所製、無電極ランプシステムQRE4016を用い、照度が20mW/cm²として使用した。

電子顕微鏡は株式会社日立ハイテクノロジーズ社製 S-4800を使用

した。

ポリマーの平均分子量測定は東ソー株式会社製、商品名：HLC-8220 GPC、カラム：Shodex（登録商標） KF-804L、KF-805L、カラム温度：40℃、溶媒：テトラヒドロフラン、検出器：RIを使用した。

^1H -NMRスペクトル及び ^{13}C -NMRスペクトルの測定は日本電子データム（株）製 JNM-ECA700、溶媒： CDCl_3 、内部標準：テトラメチルシランを使用した。

コバルトの定量はXPSを用い、アルバックファイ株式会社製、Quantera SXMを使用した。

また略記号は以下の意味を表す。

DVB：ジビニルベンゼン（新日鐵化学（株）製 DVB-960）

St：スチレン（純正化学工業（株）製）

MAIB：2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル（大塚化学（株）製 MAIB、10時間半減期温度：67℃）

[0037] 合成例1 HDB1の合成

500Lの反応槽を10kPaまで減圧後、窒素ブレイクを行う操作を3回実施して窒素置換を行った後、トルエン（東洋合成工業（株）製、カクタスソルベント）99kgを仕込み、反応槽のジャケットに0.2MPaGのスチームを流し、槽内温度が111℃に達するまで昇温させた。

別の140Lの溶解槽に、 $3\text{ m}^3/\text{時}$ の流量で窒素を10分間当て流し、窒素置換した後、5.2kg（40mol）のDVB、7.4kg（32mol）のMAIB及びトルエン（東洋合成工業（株）製、カクタスソルベント）89kgを仕込み、 $1\text{ m}^3/\text{時}$ の流量で窒素のあて流しを実施し、原料溶解液を調製した。

この原料溶解液を、ダイアフラムポンプを用いて、前述の500Lの反応槽内の温度が110℃を下回らないように注意しながら、2kg/分の滴下量にて、トルエン還流下にある500L反応槽へ滴下を実施した。その後、

トルエン 10 kg を用いて前記 140 L の溶解槽を洗いこみ、同様にダイアフラムポンプを用いて該トルエンの滴下を行った後、6 時間熟成させた。その後、前記 500 L 反応槽のジャケット内に井戸水（約 15℃）を流し、反応液を冷却した。得られた反応液の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 42000、分散度： M_w/M_n は 7.1 であった。

次に、前記 500 L 反応槽内を 10 kPa まで減圧し、ジャケット内に 65℃ の温水を流し、トルエン 160 kg を留去した。その後、該 500 L 反応槽から、濃縮された反応液 約 48 kg をポリタンクに抜き出した。

続いて、1000 L の再沈殿槽を 10 kPa まで減圧後、窒素ブレイクを行う操作を 3 回実施して窒素置換を行った後、メタノール（三菱ガス化学（株）製）520 kg を仕込み、再沈殿槽のジャケット内にブラインを流し込み、再沈殿槽内の温度を約 0℃ になるまで冷却した。

その後、115 L の滴下槽を 3 m³/時の流量で窒素を 10 分間当て流し、窒素置換した後、濃縮した反応液をこの滴下槽に仕込んだ。滴下槽に仕込んだ反応液を、前記再沈殿槽内のメタノールに 1 時間かけて滴下を行い、ポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを加圧濾過し、約 0℃ に冷却したメタノール 52 kg でケーキ洗浄を行った。得られたケーキを角バットに移し、静置真空乾燥機内、50℃、10 kPa で 20 時間乾燥させ、白色粉末の目的物（HDB1）8.18 kg を得た。得られた重合体は式（1-1）に相当するものであった。

得られた HDB1 の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 48000、分散度： M_w/M_n は 3.5 であった。

HDB1 の ¹³C-NMR の結果を図 1 に示す。その結果、155 乃至 115 乃至 ppm のジビニルベンゼンのベンゼン環部位に帰属されるピーク強度に対し、114 及び 136 ppm の残留する二重結合（ビニル基）に帰属されるピーク強度は重合体中のベンゼン環に対して 8 mol % であった。

[0038] 合成例 2 HDB2 の合成

2 L の反応フラスコに、トルエン（関東化学（株）製、1 級）3 9 6 g を仕込み、攪拌しながら5 分間窒素を流し込んで窒素置換し、トルエンが還流するまで加熱した（フラスコ内温度：1 1 1 °C）。

別の1 L の反応フラスコに、2 1 g（1 6 0 m m o l）のD V B、1 7 g（1 6 0 m m o l）のS t、3 3 g（1 4 4 m m o l）のM A I B 及び3 9 6 g のトルエン（関東化学（株）製、1 級）を仕込み、攪拌しながら5 分間窒素を流し込み窒素置換を行った。

前述の2 L の反応フラスコ中の還流状態にあるトルエン中に、D V B 及びS t 及びM A I B が仕込まれた前記1 L の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、3 0 分間かけて内容物を滴下した。滴下終了後、6 時間熟成させた。得られた反応液のG P C によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M w は1 5 0 0 0、分散度：M w（重量平均分子量）／M n（数平均分子量）は6. 0 であった。

次に、この反応液を、ロータリーエバポレーターを用いてトルエン 5 8 1 g を留去後、0 °C に冷却したヘキサン（関東化学（株）製、特級）2 0 8 3 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（H D B 2）3 4 g を得た。得られた重合体は式（1 - 2）に相当するものであった。

得られたH D B 2 のG P C によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M w は1 5 0 0 0、分散度：M w／M n は2. 8 であった。

H D B 2 の¹³C - N M R の結果を図2 に示す。その結果、1 5 5 乃至1 1 8 乃至p p m のジビニルベンゼンのベンゼン環部位及びスチレンのベンゼン環部位に帰属されるピーク強度に対し、1 1 4 及び1 3 6 p p m の残留する二重結合（ビニル基）に帰属されるピーク強度は重合体中のベンゼン環に対して2 m o l % であった。

[0039] 実施例 1

5 0 0 m L の1 つ口フラスコに合成例1 で得られたH D B 1 の1 質量% P G M E A 溶液2 0 0. 0 0 g を秤量し、0. 4 0 g のL u c i r i n T P

O (BASF ジャパン (株)、光重合開始剤) を加え、密着促進剤としてアクリル酸 3- (トリメトキシシリル) プロピルの 20 質量% PGMEA 溶液を 0.50 g 加え、界面活性剤としてメガファック F-554 (DIC (株)) の 0.01 質量% PGMEA 溶液を 2.00 g 加え、47.12 g の PGMEA を加えた後、室温にてスターラーを用いて 24 時間攪拌し、均一な透明溶液 (HDB1V) を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。

[0040] 実施例 2

500 mL の 1 つ口フラスコに合成例 2 で得られた HDB2 の 1 質量% PGMEA 溶液 200.00 g を秤量し、0.40 g の Lucirin TPO (BASF ジャパン (株)、光重合開始剤) を加え、密着促進剤としてアクリル酸 3- (トリメトキシシリル) プロピルの 20 質量% PGMEA 溶液を 0.50 g 加え、界面活性剤としてメガファック F-554 (DIC (株)) の 0.01 質量% PGMEA 溶液を 2.00 g 加え、47.12 g の PGMEA を加えた後、室温にてスターラーを用いて 24 時間攪拌し、均一な透明溶液 (HDB2V) を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。

[0041] 実施例 3

500 mL の 1 つ口フラスコに 0.20 g のポリスチレン ($M_w = 2000$; 和光純薬工業 (株)、固形状ポリマー) を秤量し、1.20 g の DVB を加えた。

この被覆材はポリスチレンとジビニルベンゼンの混合物である。

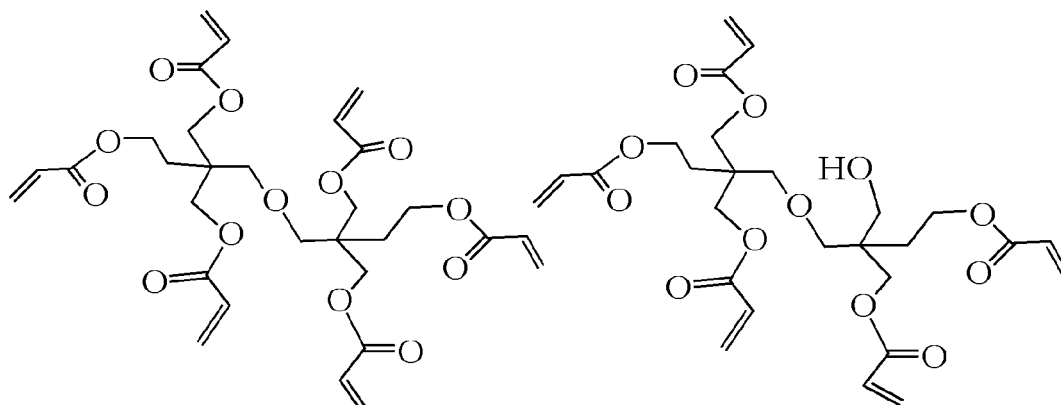
その被覆材に更に、0.50 g の Lucirin TPO (BASF ジャパン (株)、光重合開始剤) を加え、密着促進剤としてアクリル酸 3- (トリメトキシシリル) プロピルの 20 質量% PGMEA 溶液を 0.63 g 加え、界面活性剤としてメガファック F-554 (DIC (株)) の 0.01 質量% PGMEA 溶液を 2.50 g 加え、245.12 g の PGMEA を加えた後、室温にてスターラーを用いて 24 時間攪拌し、均一な透明溶液 (LSD

V) を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。LSDVはジビニルベンゼン部位の二重結合（ビニル基）が、ポリスチレンとジビニルベンゼンモノマーの混合物を含むLSDV中のベンゼン環に対して80mol%である。

[0042] 比較例 1

上記被覆材を準備した。この被覆材はジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（商品名カヤラッド DPHA、日本化薬（株）、液状ポリアクリレート化合物：ジペンタエリスリトールのペンタアクリレート及びヘキサアクリレートの混合物、重量平均分子量は約550）である。

[化8]



500mLのナス型フラスコにジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物、商品名カヤラッド DPHA（日本化薬（株））を2.00g秤量し、0.40gのLucirin TPO（BASFジャパン（株）、光重合開始剤）を加え、密着促進剤としてアクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピルの20質量%PGMEA溶液を0.50g加え、界面活性剤としてメガファックF-554（DIC（株））の0.01質量%PGMEA溶液を2.00g加え、245.12gのPGMEAを加えた後、室温にてスターラーを用いて24時間攪拌し、均一な透明溶液（RV1）を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。

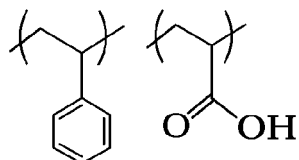
[0043] 比較例 2

500mLのナス型フラスコにスチレンとアクリル酸を85：15（共重

合体中のm o l %比)で共重合したポリマー ($M_w = 14300$ 、 $M_n = 5600$; 大阪有機化学工業(株)、固形状ポリマー)の35%PGMEA溶液を5.00g秤量した。

この被覆材は下記に示すスチレンとアクリル酸の共重合体であった。

[化9]



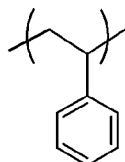
[0044] この被覆材に更に、0.35gのGT-401(ダイセル化学工業(株)、多官能脂肪族環状エポキシ樹脂:成分はエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキスー(3-シクロヘキセニルメチル)修飾ε-カプロラクトン)を加え、密着促進剤としてアクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピルの20質量%PGMEA溶液を0.44g加え、界面活性剤としてメガファックF-554(DIC(株))の0.01質量%PGMEA溶液を1.75g加え、211.23gのPGMEAを加えた後、室温にてスターラーを用いて24時間攪拌し、均一な透明溶液(RV2)を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。

[0045] 比較例3

500mLのナス型フラスコにポリスチレン($M_w = 2000$; 和光純薬工業(株)、固形状ポリマー)を2.00g秤量した。

この被覆材は下記に示すポリスチレンであった。

[化10]



[0046] この被覆材に更に、密着促進剤としてアクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピルの20質量%PGMEA溶液を0.50g加え、界面活性剤と

してメガファックF-554（DIC（株））の0.01質量%PGMEA溶液を2.00g加え、205.52gのPGMEAを加えた後、室温にてスターラーを用いて24時間攪拌し、均一な透明溶液（RV3）を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。

[0047] 比較例4

500mLの1つ口フラスコに0.20gのポリスチレン（ $M_w=2000$ ；和光純薬工業（株）、固形状ポリマー）を秤量し、1.80gのDVBを加えた。

この被覆材はポリスチレンとジビニルベンゼンの混合物である。

その被覆材に更に、0.50gのLucirin TPO（BASFジャパン（株）、光重合開始剤）を加え、密着促進剤としてアクリル酸3-（トリメトキシシリル）プロピルの20質量%PGMEA溶液を0.63g加え、界面活性剤としてメガファックF-554（DIC（株））の0.01質量%PGMEA溶液を2.50g加え、245.12gのPGMEAを加えた後、室温にてスターラーを用いて24時間攪拌し、均一な透明溶液（RV4）を調製し、ハードディスク用平坦化膜形成組成物とした。RV4はジビニルベンゼン部位の二重結合（ビニル基）が、ポリスチレンとジビニルベンゼンモノマーの混合物を含むRV4中のベンゼン環に対して120mol%である。

[0048] <AFM（原子間力顕微鏡）による平坦化性>

実施例1乃至3で調製したHDB1V、HDB2V、LSDV、比較例1乃至4で調製したRV1、RV2、RV3、RV4はエバポレーターを用いて減圧濃縮し、固形分が4.0%質量になるように調製した。

固形分が4.0質量%に調製したワニス（ハードディスク用平坦化膜形成組成物）を用いて構造物付き基板上でスピコートを行った。構造物付き基板の材質はシリコンであり、深さが100nm、ラインとスペースは30nmの等間隔で形成されているものを使用した。スピコートは構造物が付いていないシリコン基板上で85nm製膜できる条件と同様の条件とした。

A F Mは構造体を埋め込んだ後の製膜面を測定し、平均表面粗さ (R_a) 及び最大表面粗さ (R_{max}) を測定した。A F Mの測定箇所はラインとスペースが存在する方向の垂直方向とし、測定範囲は $5 \mu m \times 5 \mu m$ とした。

[0049] (A F M (原子間力顕微鏡) の測定)

固形分が4.0質量%のHDB1Vワニス(実施例1で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整)を構造物付き基板上にスピンコート法で製膜した。スピンコート後の膜は、ホットプレートを用いて100℃で1分間乾燥させ、溶媒を蒸発させた。次いで、UV照射装置(メイン波長380nm)を用い、照度が100mW/cm²にて10秒間(1000mJ/cm²)、大気下で光照射した。

光照射後、リフロー工程としてホットプレートを用いて160℃で1分間焼成した。焼成後の膜はA F Mを用いて構造体上の平坦性を評価した。A F Mの測定結果を表1に示す。

固形分が4.0質量%のHDB2Vワニス(実施例2で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整)を用いて、HDB1Vワニスを用いた場合と同様の方法で膜を製膜し、A F Mを測定した。A F Mの測定結果を表1に示す。

固形分が4.0質量%のLSDVワニス(実施例3で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整)を用いて、HDB1Vワニスを用いた場合と同様の方法で膜を製膜し、A F Mを測定した。A F Mの測定結果を表1に示す。

固形分が4.0質量%のRV1ワニス(比較例1で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整)を用いて、HDB1Vワニスを用いた場合と同様の方法で膜を製膜し、A F Mを測定した。A F Mの測定結果を表1に示す。

固形分が4.0質量%のRV2ワニス(比較例2で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整)を構造物付き基板上にスピンコート法で製膜した。スピンコート後の膜は大気下で200℃のホ

ットプレートを用い5分間焼成を行った。焼成後の膜はAFMを測定した。AFMの測定結果を表1に示す。

固形分が4.0質量%のRV3ワニス（比較例3で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整）を用いて、RV2ワニスを用いた場合と同様の方法で膜を製膜し、AFMを測定した。AFMの測定結果を表1に示す。

固形分が4.0質量%のRV4ワニス（比較例4で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物を固形分4.0質量%に調整）を用いて、RV2ワニスを用いた場合と同様の方法で膜を製膜し、AFMを測定した。AFMの測定結果を表1に示す。

[0050] [表1]

表1 構造物付き基板上の塗布膜の平坦性

	R_a [nm]	R_{max} [nm]
HDB1Vの膜	0.103	0.424
HDB2Vの膜	0.105	0.426
LSDVの膜	0.105	0.421
RV1の膜	0.101	0.416
RV2の膜	0.310	1.555
RV3の膜	0.488	2.130
RV4の膜	0.289	1.451

表1の結果から、HDB1V、HDB2V、LSDV、RV1の各膜の R_a が良好であり、 R_{max} が1nm以下であることから、構造物を良好に埋め込み、平坦性が良いことがわかった。

一方、RV2、RV3及びRV4の各膜は R_{max} が1nm以上となり、表面ラフネスが大きいことがわかった。 R_{max} が1nm以上であると、後工程で平坦化材料にダイヤモンドライクカーボン(DLC)を積層した際に、平坦化膜のラフネスを踏襲して、DLCにラフネスが反映してしまい、ハードディスク上を浮上しているヘッドとクラッシュする可能性がある。ヘッドとハードディスクとの距離は5nm以下が求められており、1nm以下の R_{max} を有

していることが重要である。
[0051] <Ｃｏコロージョン試験>

実施例 1 乃至 3 で調製した HDB 1 V、HDB 2 V、LSDV の各膜、比較例 1 乃至 3 で調製した RV 1、RV 2、RV 3 の各膜のコバルトコロージョン試験を行った。

用いた基板は S！基板上に 200 nm のコバルトをスパッタリングした基板（グローバルネット（株）製、コバルト被覆基板）を使用した。

コバルトの検出には XPS を使用した。測定条件は X 線が Al K α 、1486.6 eV（25 W、15 kV）、測定範囲が 1000 μ m $\times$ 1000 μ m、Pass Energy が 5.0 eV、112.0 eV、Photoelectron Takuo Off Angle が基板から 45°とした。XPS によるコバルトの定量は膜の最表面から膜厚方向に 10 nm までの情報が得られる。また、XPS によるコバルトのピークは 778.2 eV 付近に現れる。

HDB 1 V（実施例 1 で得られたハーフトライスク用平坦化膜形成組成物を S！基板上に 200 nm のコバルトをスパッタリングした基板に膜厚が 20 nm となるようにスピコート法で製膜した。スピコート後の膜は、ホットプレートを用いて 100℃で 1 分間乾燥させ、溶媒を蒸発させた。次いで、UV 照射装置（メイン波長 380 nm）を用い、照度が 100 mW/cm²にて 10 秒間（1000 mJ/cm²）、大気下で照射した。

照射後、リフロー工程としてホットプレートを用いて 160℃で 1 分間焼成した。

[0052] 焼成後の膜は照射後の膜は XPS を用いて膜の最表面を測定し、コバルトを定量した。次いで、同一の膜を温度が 90℃、相対湿度が 90%RH に設定した恒温恒湿器を使用して 120 時間放置した。恒温恒湿試験後の膜は XPS を用いて膜の最表面を測定し、コバルトを定量した。XPS の測定結果を表 2 に示す。

HDB 2 V ウニズ（実施例 2 で得られたハーフトライスク用平坦化膜形成組成

成物)を用い、HDB1Vワニスを用いた場合と同様に試験し、XPSを測定した。XPSの測定結果を表2に示す。

LSDVワニス(実施例3で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物)を用い、HDB1Vワニスを用いた場合と同様に試験し、XPSを測定した。XPSの測定結果を表2に示す。

RV1ワニス(比較例1で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物)を用い、HDB1Vワニスを用いた場合と同様に試験し、XPSを測定した。XPSの測定結果を表2に示す。

RV2ワニス(比較例2で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物)をSi基板上に200nmのコバルトをスパッタリングした基板に膜厚が20nmとなるようにスピコート法で製膜した。スピコート後の膜は大気下で200℃のホットプレートを用い5分間焼成を行った。焼成後の膜はXPSを用いて膜の最表面を測定し、コバルトを定量した。次いで、同一の膜を温度が90℃、相対湿度が90%RHに設定した恒温恒湿器を使用して120時間放置した。恒温恒湿試験後の膜はXPSを用いて膜の最表面を測定し、コバルトを定量した。XPSの測定結果を表2に示す。

RV3ワニス(比較例3で得られたハードディスク用平坦化膜形成組成物)を用い、RV2ワニスを用いた場合と同様に試験し、XPSを測定した。XPSの測定結果を表2に示す。

また、上記平坦化膜を塗布していないコバルト基板はその最表面をXPSを用いて測定し、コバルトを定量した。次いで温度が90℃、相対湿度が90%RHに設定した恒温恒湿器を使用して120時間放置した。恒温恒湿試験後のコバルト基板はXPSを用いて基板の最表面を測定し、コバルトを定量した。XPSの測定結果を表2に示す。

[0053]

[表2]

表 2 コバルトの定量値

	恒温恒湿試験前 [a t m %]	恒温恒湿試験後 [a t m %]
H D B 1 V の膜	0 . 0 0	0 . 0 0
H D B 2 V の膜	0 . 0 0	0 . 0 0
L S D V の膜	0 . 0 0	0 . 0 0
R V 1 の膜	0 . 0 0	0 . 8 8
R V 2 の膜	0 . 0 1	0 . 7 1
R V 3 の膜	0 . 0 0	0 . 0 0
コバルト基板	4 . 8 7	9 . 5 4

[0054] 表 2 の結果から、恒温恒湿試験前のコバルトの定量値は 0 . 0 0 a t m % となり、製膜直後の膜の最表面にはコバルトが存在していないことがわかった。参照用として試験したコバルト基板は恒温恒湿試験前が 4 . 8 7 a t m %、恒温恒湿試験後が 9 . 5 4 a t m % と非常に高い値となった。

恒温恒湿試験後のコバルトの定量値は H D B 1 V、H D B 2 V、L S D V、R V 3 の各膜において 0 . 0 0 a t m % となり、平坦化膜の表面にコバルトが拡散していないことがわかった。一方で R V 1 及び R V 2 の各膜は 0 . 8 8 a t m % 及び 0 . 7 1 a t m % となり、平坦化膜の表面にコバルトが拡散していることがわかった。R V 2 はポリスチレン骨格を有するポリマーでありながら、コバルトが検出されるのは、極性基としてカルボン酸を有しているためである。カルボン酸はルイス酸として機能しコバルト基板を腐食させてしまうことがわかった。

ハードディスクの中でディスクリットパターンメディアの非磁性体膜として用いる場合、非磁性体と磁性体とが磁性において分割されているため、デバイスを組み終わった後の信頼性試験を行ったときに、磁性体から磁性体であるコバルトは非磁性体に拡散してしまうことはサイドライト、クロストークの原因となり、問題となる。

[0055] 非磁性体に磁性体が検出されてしまう現象は、磁性体のコバルト基板が酸

やアルカリ、水蒸気などでイオン化して腐食（コロージョン）し、このイオン化した成分が非磁性体に拡散（マイグレーション）すると考えられる。したがって、恒温恒湿試験後の非磁性体の表面からコバルトが検出されないことは、非磁性体材料が磁性体であるコバルト基板を腐食させず、拡散させないことを示しており、高信頼性のハードディスクを提供できる。

HDD（ハードディスクドライブ）の非磁性体としての平坦化膜は構造体を埋め込んだ後の有機膜表面の平坦性が1 nm以下であり、恒温恒湿試験を経た後にコバルトのコロージョン及びマイグレーションが抑制できることを求められることから、HDB1V、HDB2V、LSDVの各膜が良好であることがわかった。一方で、RV1の膜は平坦性が良好であるものの、コバルトコロージョンが不良であり、RV2の膜は平坦性、コバルトコロージョンが不良であり、またRV3の膜はコバルトコロージョンが良好であるものの平坦性が不良である。平坦性とコバルトコロージョンとは両立して良好である必要があり、これらを両立できる本発明の平坦化膜形成組成物はHDDの平坦化膜として良好に使用できる。

産業上の利用可能性

[0056] HDD（ハードディスクドライブ）製造過程で微細な溝（数十nm）を平坦化し、充填部はコバルト成分等の磁性材料が充填部（非磁性層）に拡散するのを防止することができるハードディスク用平坦化膜形成組成物に用いることができる。

請求の範囲

- [請求項1] ジビニル芳香族化合物由来の単位構造を有する単独重合体及び該単位構造を有する共重合体からなる群より選択される少なくとも1種の重合体、又は該重合体と光重合性化合物との混合物を含有する光重合性被覆材を含み、且つ該被覆材中にはベンゼン環1モル当たり1～90モル%のビニル基を含有していることを特徴とするハードディスク用平坦化膜形成組成物。
- [請求項2] 前記ジビニル芳香族化合物がジビニルベンゼンである請求項1に記載の平坦化膜形成組成物。
- [請求項3] 前記光重合性化合物がアクリレート基、メタクリレート基、又はビニル基を有する化合物である請求項1又は請求項2に記載の平坦化膜形成組成物。
- [請求項4] 前記共重合体が更に付加重合性化合物由来の単位構造を有する共重合体である請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の平坦化膜形成組成物。
- [請求項5] 更に光重合開始剤と溶剤を含む請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の平坦化膜形成組成物。
- [請求項6] 磁性体上に凹凸を形成する第1工程、該凹凸を請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の平坦化膜形成組成物で被覆し被膜を形成する第2工程、エッチングにより該被膜を平坦化し磁性体表面を露出する第3工程を含むハードディスクの製造方法。
- [請求項7] 前記第1工程における凹凸を、ナノインプリント法により形成する請求項6に記載のハードディスクの製造方法。
- [請求項8] 前記第2工程における被膜を、前記第1工程において形成された凹凸を被覆した平坦化膜形成組成物に光照射を行い、該平坦化膜形成組成物を硬化させる方法により形成する請求項6又は請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記第2工程における被膜を、前記第1工程において形成された凹

凸を被覆した平坦化膜形成組成物に光照射を行った後に、更に熱でリフローさせる方法により形成する請求項 6 又は請求項 7 に記載の製造方法。

[請求項10] 前記第 3 工程における平坦化がドライエッチングにより行われる請求項 6 乃至請求項 9 のいずれか 1 項に記載のハードディスクの製造方法。

[請求項11] 前記ドライエッチングが非ハロゲン系のドライエッチングガスを使用するものである請求項 10 に記載のハードディスクの製造方法。

[請求項12] 更に前記第 3 工程において平坦化した被膜の表面を、硬質物質により被覆する第 4 工程を含む請求項 6 乃至請求項 11 のいずれか 1 項に記載のハードディスクの製造方法。

[請求項13] 前記第 4 工程で用いられる硬質物質がダイヤモンドライクカーボンである請求項 12 に記載のハードディスクの製造方法。