

明 細 書

発明の名称：磁気記録媒体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コンピューターなどの情報処理機器の情報記録装置または民生機器に搭載される記録装置に用いられる磁気記録媒体の製造方法に関し、特にハードディスク装置に用いられる磁気記録媒体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ハードディスクドライブの記録容量は増大の一途を辿っており、搭載される磁気記録媒体の記録密度も高くなるばかりである。従来の水平磁気記録方式では、高記録密度化にあたって熱揺らぎが大きな問題となったため、それを解消する新しい記録方式である垂直磁気記録方式の磁気記録媒体が製品化されるという技術革新が、近年起こったばかりである。記録密度の上昇は止まることなく、年率50%程度の割合で伸び続けている。これは上記のような記録方式の転換だけでなく、あらゆる技術分野の弛まぬ進展によって成り立っている。例えばHDI（Head Disk Interface）技術について言えば、磁気ヘッドの浮上量は年々小さくなり、磁気記録媒体の磁性層と磁気ヘッドとの間の距離（磁気スペーシング）を、益々小さくすることが求められている。磁気スペーシングを小さくする手段の1つとして、磁性層の上に形成される保護層や、その上の潤滑層を薄膜化することが求められている。

[0003] 保護層は、磁性層を保護する役割を担っており、金属材料を主成分とする磁性層が大気中の水分や腐食性ガスと反応して腐食することのないよう、高い耐食性を有している必要がある。加えて、磁気ヘッドの走行に対する耐久性が必要とされる。この理由は、磁気ヘッドは磁気記録媒体上を相対的に高速に、かつ僅かな磁気スペーシングで浮上して走行しているが、何かの不具合で磁気記録媒体に接触した場合でも、磁性層がダメージを受けないためである。

[0004] 潤滑層は、磁気ヘッドをスムーズにかつ安定して磁気記録媒体上を走行させる役割を果たしている。潤滑層は、保護層の上に極薄く形成されており、磁気記録媒体の最表層に当たる。

[0005] 保護層の性能を決定づける要素として保護層の緻密性が挙げられる。従って、保護層としては、一般的には緻密性が高いカーボン層が用いられ、カーボン層の中でもダイヤモンドライクカーボン（DLC）層が用いられる。DLC層は炭素元素同士が強い結合力で緻密に結合し合う sp^3 結合を有するため、上述の耐食性や耐久性の面で好適である。

[0006] DLC層の形成方法としては、炭化水素系ガスを原料にしたプラズマCVD（Chemical Vapor Deposition）法が広く普及している。プラズマCVD法とは、膜を構成する原子を含む化合物ガスにエネルギーを与えてプラズマ状態にし、活性なイオンやラジカルを発生させて化学反応を起こし、薄膜を形成する方法である。保護層を薄くすれば被覆性が悪化するため、より緻密性を上げることで、耐食性と耐久性を維持する試みが鋭意なされている。カーボン層の場合には sp^3 結合比率を高めることが重要であり、高密度プラズマを発生させられる方式を選択する必要がある。また、J. Robertson、Diamond and Related Materials, 3 (1994) p.361-368においては、プラズマにより生じた炭素イオンのエネルギーを最適にすることで、 sp^3 結合比率を高められることが記載されており、成膜条件の最適化も重要となる。

[0007] プラズマCVD法は、プラズマの発生方法と発生し得るプラズマ密度によって、以下のような方式に分類される。例えば、CCP（Capacitively Coupled Plasma）方式ではプラズマ密度 10^{11} cm^{-3} 程度、熱フィラメント方式では $10^{10} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ 程度、ECR（Electron Cyclotron Resonance）方式やICP（Inductively Coupled Plasma）方式では $10^{11} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 程度、さらに、ICP法に直流磁場を追加したMEICP（Magnetically Enhanced Indu

ctively Coupled Plasma) 方式などでは 10^{12} cm^{-3} 以上になることが知られている。

[0008] DLC層は、撥水性が高く、水に対する接触角（以下、単に接触角とも記す。）が大きいことが知られている。耐食性の高い緻密な膜ほど撥水性が高いため、この性質を利用して保護層を接触角で規定することによって高い耐食性を得る方法が提案されている。例えば、特開S61-222024号公報、特開H08-167138号公報、特開H09-237415号公報1～3を参照。特開S61-222024号公報は接触角が75度以上であることを特徴とし、特開H08-167138号公報は60度以上であることを特徴とする。また、特開H09-237415号公報は、80度以上であることを特徴とする。

[0009] 一方、潤滑剤の分子は、潤滑作用を持つ主鎖と、保護層と結合するために極性を持った末端基とからなっている。保護層の撥水性が高い場合には、潤滑剤の末端基と保護層との水素結合や化学結合、極性相互作用等の相互作用が小さくなり、一般的な塗布条件では十分な量の潤滑剤が塗布されなくなるという問題がある。潤滑剤が不足の状態では、磁気記録媒体の製造工程で磁気ヘッド浮上試験前に行われる表面クリーニング工程において、専用クリーニングヘッドやクリーニングテープが磁気記録媒体表面を走査した際、潤滑性不足から保護層との間で強い摩擦が起き、磁気記録媒体の表面に傷が生じてその媒体が使い物にならなくなる。また、このような状況で塗布条件を変更して塗布膜厚を確保したとしても、全塗布膜厚に対する非結合潤滑剤の厚みの割合が増えるため、磁気ヘッドを浮上走行させる時に、非結合潤滑剤が磁気ヘッド浮上時の風圧を受けて周囲に流動し、磁気ヘッドが走行した箇所の潤滑性が低下したり、潤滑剤が磁気ヘッドに移着して磁気ヘッドの安定浮上を妨げたりする問題が起きる。

[0010] この対策として、潤滑剤が塗布される前に保護層表面の撥水性を低下させる処理が提案されている。例えば特開2001-266328号公報は、保護層の表面乃至表面から極浅い領域を窒素プラズマ処理することで、保護層

の水に対する接触角を10～30度に減少させることが述べられている。窒素プラズマ処理とは、窒素ガスが導入されたチャンバー内でプラズマを発生させることで、活性な窒素イオンや窒素ラジカルが保護層表面と反応し、窒素が保護層表面に取り込まれることで、その撥水性を低下させる方法である。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：昭61－222024号公報

特許文献2：特開平8－167138号公報

特許文献3：特開平9－237415号公報

特許文献4：特開2001－266328号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：J. Robertson Diamond and Related Materials, 3 (1994) 361-368

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 現在、保護層の厚さは2.5nm程度まで薄くすることが要望されている。さらに、将来のハードディスクドライブの設計指針として、記録密度が1Tb/in²で、磁気スペーシングを6.5nmとすることが提案されていることから、さらに保護層を薄くする必要性があることが見通される。磁気スペーシングの内訳を考えれば、磁気ヘッドの保護層厚さが2nm程度、磁気ヘッド最表面と磁気記録媒体最表面の間隔（磁気ヘッド浮上高さ）が2nm程度、磁気記録媒体の潤滑層が0.5nm～1nm程度となり、磁気記録媒体の保護層厚さは2nm以下としないことが予見される。

[0014] このような極めて薄い保護層では、従来生じなかった種々の問題が発生することになる。保護層を窒素プラズマ処理する場合においては、窒素プラズマ処理に伴う保護層の劣化を最小限に留めることが要請される。

[0015] また、DLC層の s^p 結合比率を増加して耐久性を向上しよとすれば、

s^p 結合比率の増加に伴って撥水性も増加し、潤滑剤と保護層の結合性が悪

化することとなる。

この問題を解決するために、磁気記録媒体の保護層を異なる材料から構成

される2層構成とすることが考えられる。例えば保護層を2層にして、下層

にシリコン等を用い、上層にDLC等を用いることが考えられる。しかしな

がら、異種材料の接合においては熱膨張係数などの物性値が異なること、及

び界面不一致効果等から、本質的に保護層に歪が生じやすく不安定な保護層

となることが予想される。

[0016] 本発明は、上述の問題点に鑑みてなされたもので、良好な耐食性を維持し

、同時に、潤滑剤が付着しやすい保護層を得る製造方法を提供することを目

的とする。

課題を解決するための手段

[0017] 本発明は、基板上に磁性層、保護層下層、保護層上層および潤滑層を備え

、保護層下層と保護層上層の合計膜厚が 2.5 nm 以下である磁気記録媒体

の製造方法において、(1)保護層下層を成膜する工程、(2)保護層下層に酸

素プラズマ処理を行う工程、(3)保護層上層を成膜する工程、(4)保護層上

層に窒素プラズマ処理を行う工程、をこの順に有することを特徴とする。

[0018] 前記保護層下層および保護層上層がカーボン系材料からなることが好まし

く、ダイヤモンドカーボンからなることが好ましい。

また、前記保護層下層の大气中における水に対する接触角を 25 度以下と

することが好ましい。

[0019] 前記窒素プラズマ処理を行う工程は、希ガスと酸素の混合ガスを用いた熱

フイルメント方式のプラズマを用いることが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、保護層の厚さを 2.5 nm 以下としても高い耐食性と良

好な磁気ヘッド浮上性を有し、かつ、潤滑剤の保護層への付着性も維持する

ことが出来る。また、本発明によれば、記録密度が 1 Tb/in^2 を超える高

密度記録に対応出来る磁気記録媒体を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の製造方法の例を説明するためのもので、磁気記録媒体の製造工程を示すフローチャートである。

[図2]本発明で得られる磁気記録媒体の例を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0022] 上述の問題に鑑みて発明者らは鋭意検討を進めた結果、以下に説明する知見を得て本発明を完成するに至ったものである。

本発明が対象としている膜厚が2.5 nm以下のごく薄い保護層においては、保護層の表面に対する処理の影響は最表面に対する改質にとどまらず保護層の全体に対して影響を生じていることが判明した。この結果、膜厚が2.5 nm以下の極めて薄い保護層では、従来生じなかった種々の問題が発生することになる。保護層を窒素プラズマ処理する場合においては、保護層の最表面を改質するのみならず、保護層のある程度の深さにわたって表層部を改質することとなり、保護層の劣化が問題となる。具体的には、保護層が薄い場合には窒素プラズマ処理の影響が保護層の厚み全体にもたらされ、保護層の大部分が窒素プラズマによるダメージを受けて緻密性が低下し、耐食性が悪化することとなる。この影響を回避するために窒素プラズマ処理を弱めれば、潤滑剤と保護層の結合性が悪化する結果、傷の発生や磁気ヘッドの浮上が不安定になる、というトレードオフの関係が生じることになる。尚、先に述べた各先行文献では、保護層の厚さが10 nm以上、あるいは3～8 nmで検証されており、厚い保護層の場合には、保護層全体がダメージを受けるといった問題は起こらなかったと考えられる。

[0023] 一方で、発明者等はごく薄い保護層において発現する次の現象も見出した結果、上述の問題を解決するに至った。以下、分かり易さのために保護層を保護層下層と保護層上層の2層にて形成する場合について説明するが、本議論は保護層を3層以上にて構成する場合においても保護層の膜厚が2.5 nm以下である場合においては適用可能である。

- [0024] 保護層上層に対する表面処理は保護層下層にも影響を及ぼすが、一方で、保護層下層は保護層上層に対して影響を及ぼすことも判明した。具体的には、2層からなる保護層では保護層下層の材料および保護層上層の厚さにより保護層の水に対する接触角は変化する。つまり、保護層上層表面に水を滴下して接触角を測定すると、保護層上層として同一材料を用いても、保護層下層の材料及び表面状態により接触角に変化が生じる。即ち、保護層の接触角は保護層上層の設計だけで定まるわけではなく、保護層下層も含めて設計することが必要であることが結論される。
- [0025] 前記したように保護層の耐食性を向上しようとするれば撥水性が高くなりやすいため、潤滑剤の付着性が低下しやすくなる。しかしながら、保護層の膜厚がごく薄い場合に生じる上記の現象を利用すれば、耐食性と潤滑剤の付着性のトレードオフを解決することが可能となる。即ち、保護層上層を sp^3 結合比率が高い緻密な層にして耐食性を向上しても、保護層下層として接触角の小さい層を適用することにより保護層全体としての接触角を小さくして潤滑剤の付着性を改善することが可能となる。
- [0026] 保護層上層と保護層下層は同一材料にて構成することが好ましい。異種材料の接合においては熱膨張係数などの物性値が異なること、及び界面不一致効果等から、本質的に保護層に歪が生じやすく不安定な保護層となるためである。同一材料でありながら異なる接触角とするために、保護層下層に対して表面処理を行いその表面を改質する。より具体的には酸素プラズマ処理を施すことにより保護層下層の接触角を低減する。
- [0027] 保護層上層と保護層下層の材料としては、カーボン系材料を用いることが好ましい。より具体的にはDLC、グラファイトを用いることができ、その中でも緻密性が高く、硬度が高いDLCが好適である。カーボン系材料はカーボンに添加する材料として、水素、酸素および窒素の内から選択される一つ以上の元素を含むことが好ましい。
- [0028] 以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態についてより具体的に説明する。図1は本発明で用いる磁気記録媒体の製造工程の一例を示したもので

あり、図2は製造された磁気記録媒体を示している。図2では基板の片面側の断面だけを示しているが、通常は各層が基板の両面に形成されている。

[0029] まず初めに基板準備工程100において、ガラス、アルミニウム等を母材としたドーナツ状の基板2が、磁気ヘッドの浮上に好適な粗さになるまで平坦に研磨された後、研磨剤や研磨滓が精密に洗い流される。例えば、ガラスを母材とする基板2を、基板準備工程100にて表面粗さRaが0.1nm程度になるよう研磨した後、超音波洗浄、スクラブ洗浄等によって、研磨剤や研磨滓を十分に除去する。

[0030] 続いて磁性層形成工程110では、真空中に保たれた成膜装置の中で、スパッタ法等によって基板2上に金属材料等からなる磁性層3が成膜される。

磁性層3が成膜された後、連続して、同じく真空中に保たれた成膜装置の中で保護層形成工程120が実施される。保護層形成工程120は保護層下層成膜工程121、酸素プラズマ処理工程122、保護層上層成膜工程123、窒素プラズマ処理工程124を順次実施する。

[0031] 保護層下層成膜工程121は、保護層下層41を成膜する工程である。成膜方法としては、たとえばアーク・イオン・プレーティング (Arc Ion Plating)、プラズマCVD法 (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition、化学気相成長法)、スパッタリング法等を用いることができる。保護層下層41に水素原子を導入したい場合には、エチレン、アセチレン等の炭化水素ガス原料、あるいはキシレン、トルエン、ベンゼン等の炭化水素液体原料を使ったプラズマCVD法が用いられる。プラズマCVD法において適用するプラズマとしては、平行平板等による容量結合型プラズマ (CCP、Capacitively Coupled Plasma)方式、誘導結合型プラズマ (ICP、Inductively Coupled Plasma)方式、熱フィラメント方式、電子サイクロトロン共鳴 (ECR、Electron Cyclotron Resonance)方式、電子サイクロトロン波共鳴 (ECWR、Electron Cyclotron Wave Resonance)方式等が用いられる。

n c e) 方式等、用途に応じて選択できる。プラズマCVD法においては、水素を含む原料ガス等を用いることから、少なからず保護層下層41に水素原子が導入される。保護層下層41の水素原子の濃度は、sp³結合性の高い緻密な膜を得る観点からは少ない方が好ましい。保護層下層41の水素原子濃度を低くしたい場合には、アーク・イオン・プレーティング法、特にその一種であるフィルタード・カソーディック・アーク(FCA)法を用いて成膜することができる。

[0032] 保護層下層41の成膜時には基板2にバイアスを印加することが好ましい。所望の膜厚とするためには成膜時間で制御することができる。

保護層下層41の表面粗さ(Ra)は0.5nm以下とすることが好ましい。厚さ2.5nm以下の保護層を持つ磁気記録媒体が実用に耐える耐食性を有するためには、保護層上層42が緻密に形成されている必要がある。下地となる保護層下層41を平滑に形成することにより保護層上層42を緻密に形成することができるためである。保護層下層41の粗さは、成膜時のパワーとガス流量により制御できる。成膜時のパワーを大きくしてかつガス流量を大きくするか、または、成膜時のパワーを小さくしてかつガス流量を小さくすることにより表面粗さを抑制した保護層下層41を得ることができる。

[0033] 引き続き酸素プラズマ処理工程122は、保護層下層41の表面に酸素プラズマを暴露して表面を改質する工程である。酸素プラズマ処理によって保護層下層41の水に対する接触角を低減する。保護層下層41の接触角は40度以下とすることが好ましく、25度以下とすることが特に好ましい。酸素プラズマ処理工程122は、保護層下層成膜工程121を実施した成膜室と同じ成膜室を用いて実施してもよく、異なる装置を用いて実施してもよい。成膜装置のコストの観点からすれば、保護層下層成膜工程121で用いた成膜室を用いて実施することが好ましい。成膜室に酸素ガスを導入してプラズマを発生して保護層下層41の表面処理を行う。酸素ガスは単体で導入してもよいが、アルゴン等の希ガスとの混合ガスにして導入することが好まし

い。酸素プラズマに暴露する時間を調整することで保護層下層 4 1 の表面に導入される酸素の量を制御することができる。酸素の量は、XPS 分析等を用いて測定することができる。好ましい酸素含有量は 5 ～ 35 原子%である。5 原子%未満では保護層下層 4 1 の水に対する接触角を 40 度以下とすることが困難であり、35 原子%を超えると過度な酸化による保護層下層 4 1 の劣化が生じる。

[0034] 酸素プラズマ処理工程 1 2 2 を終えた段階の磁気記録媒体を、以降、磁気記録媒体 A と呼ぶことにする。

続いて保護層上層成膜工程 1 2 3 を実施して保護層上層 4 2 を成膜する。成膜方法としては保護層下層成膜工程 1 2 1 と同様の方法を用いることができる。

[0035] 引き続き窒素プラズマ処理工程 1 2 4 は、保護層上層 4 2 の表面に窒素プラズマを暴露して表面を改質する工程である。窒素プラズマ処理工程 1 2 4 は、保護層上層成膜工程 1 2 3 を実施した成膜室と同じ成膜室を用いて実施してもよく、異なる装置を用いて実施してもよい。成膜装置のコストの観点からすれば、保護層上層成膜工程 1 2 3 で用いた成膜室を用いて実施することが好ましい。成膜室に窒素ガスを導入してプラズマを発生して保護層上層 4 2 の表面処理を行う。窒素プラズマに暴露する時間を調整することで保護層上層 4 2 の表面に導入される窒素の量を制御することができる。窒素の量は、XPS 分析等を用いて測定することができる。保護層上層 4 2 の最表面における好ましい窒素含有量は 5 原子%以上、14 原子%未満である。5 原子%未満では潤滑剤の付着性が不十分であり所望の潤滑層 5 を得ることが困難になる。保護層上層 4 2 の最表面の窒素濃度を 14 原子%以上とする窒素プラズマ処理では、本提案が対象とする膜厚の範囲の薄い保護層 4 においては窒素プラズマ処理の影響が保護層 4 の厚み全体に及ぶこととなり、保護層 4 の大部分が窒素プラズマによるダメージを受けて緻密性が低下し、耐食性が悪化することとなる。

[0036] なお、保護層上層 4 2 の最表面とは、XPS 分析等で測定可能な分解能を

考慮した範囲であり、具体的には保護層上層 4 2 の表面 1 n m までの深さの範囲を意味している。

窒素プラズマ処理工程 1 2 4 まで実施した磁気記録媒体を、以降、磁気記録媒体 B と呼ぶことにする。

[0037] 引き続き、潤滑層形成工程 1 3 0 にて、保護層上層 4 2 上に液体潤滑剤を例えばディッピング法（浸漬塗布法）により塗布して潤滑層 5 を形成する。液体潤滑剤としては、例えばパーフルオロポリエーテル（P F P E）などを用いることができる。塗布後に加熱炉に所定の時間放置する加熱処理を行うことが好ましい。加熱処理によって潤滑層 5 と保護層 4 の結合力を上げ、潤滑層 5 が容易に剥がれるのを防ぐことができる。

[0038] 潤滑層形成工程を終えた製造段階の磁気記録媒体を、以降、磁気記録媒体 C と呼ぶことにする。

引き続き、任意選択的に表面クリーニング工程 1 4 0 を実施して磁気ヘッド浮上の妨げになり得る表面の突起物・付着汚れを除去する。表面クリーニング工程 1 4 0 としては本技術分野で用いられる慣用の方法を使用することができる。例えば、テープバーニッシュ法、バフ法等を用いることができる。テープバーニッシュ等の後に磁気記録媒体 C 表面を外観検査装置等で測定することにより、表面クリーニング工程 1 4 0 で磁気記録媒体表面に傷を発生させていないかどうかを検査することが好ましい。

[0039] 引き続き、任意選択的に磁気ヘッド浮上試験工程 1 5 0 においてグライド試験を実施する。グライド試験では、ピエゾセンサ等が装着されたグライドヘッドを、磁気記録媒体表面から所定の浮上量を保って浮上させる。磁気記録媒体表面に存在する突起物の高さがグライドヘッドの浮上量より高い場合には、グライドヘッドが突起物に衝突するので、それをピエゾセンサが検知する。磁気記録媒体表面の 1 箇所からでも規定の値より大きな衝突を検知すれば、その磁気記録媒体は不良品とされる。

（各層の構成）

以下、保護層以外の磁気記録媒体の構成について更に具体的に説明する。

[0040] 基板2としては、通常の磁気記録媒体用に用いられるNiPメッキを施したAl合金基板や、強化ガラス、あるいは結晶化ガラス等のガラス基板を用いることができる。また、基板加熱温度を100℃以内に抑える場合は、ポリカーボネイト、ポリオレフィン等の樹脂からなるプラスチック基板を用いることもできる。

[0041] 剛性と平坦性を有する他の材料を使用することも可能であり、例えば、シリコン単結晶板、表面熱酸化処理シリコン単結晶板等を用いることもできる。

磁性層3は磁気的な記録を担う層であり、本技術分野で通常用いられる磁性層を用いることができる。機能を分離した多層構成とすることが好ましく、軟磁性裏打ち層、シード層、中間層、磁気記録層等から構成される。

[0042] 軟磁性裏打ち層は、磁気記録に用いる磁気ヘッドからの磁束を制御して記録・再生特性を向上するために形成することが好ましい層で、軟磁性裏打ち層を省略することも可能である。軟磁性裏打ち層としては、結晶性のNiFe合金、センダスト(FeSiAl)合金、CoFe合金等、微結晶性のFeTaC, CoTaZr, CoFeNi, CoNiP等を用いることができるが、非晶質のCo合金、例えばCoNbZr, CoTaZrなどを用いることでより良好な電磁変換特性を得ることができる。なお、軟磁性裏打ち層の膜厚の最適値は、磁気記録に用いる磁気ヘッドの構造や特性によって変化するが、他の層と連続成膜で形成する場合などは、生産性との兼ね合いから10nm以上500nm以下であることが好ましい。他の層の成膜前に、めっき法などによって、あらかじめ非磁性基体に成膜する場合、数μmと厚くすることも可能である。

[0043] 軟磁性裏打ち層の磁区を制御し、軟磁性裏打ち層に起因するスパイクノイズ等のノイズを抑制するために磁区制御層を設けることもできる。

シード層は、中間層の配向性を向上するために、中間層直下に形成することが好ましい層で、シード層は省略することも可能である。シード層は非磁性材料、軟磁性材料を用いることができる。シード層の下層に軟磁性層裏打

ち層を形成する場合は、軟磁性層裏打ち層の一部としての働きを担うことが可能な軟磁性材料がより好ましく用いられる。

[0044] 軟磁性特性を示すシード層の材料としては、NiFe, NiFeNb, NiFeB, NiFeCrなどのNi基合金や、Co或いは、CoB, CoSi, CoNi, CoFe等のCo基合金が挙げられる。

[0045] 中間層は、磁気記録層の結晶配向性、結晶粒径及び、粒界偏析を好適に制御するために形成する層である。中間層としては、六方最密充填構造をとる金属或いはその合金材料、若しくは、面心立方格子構造をとる金属或いはその合金材料が好ましく用いられる。

[0046] 特に、磁気記録層の結晶配向制御の観点からは、六方最密充填の結晶構造(hcp)を有するTi、Re、Ru、Os、Zr、Zn、Tcのいずれかの金属、又は、Ti、Re、Ru、Os、Zr、Zn、Tcのうちの少なくとも一種の金属を含む合金が好ましい。面心立方格子構造をとる金属としては、Cu、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ni、Coのいずれか、または、Cu、Rh、Pd、Ag、Ir、Pt、Au、Ni、Coのうちの少なくとも一種の金属を含む合金が好ましい。

[0047] 磁気記録層は磁気ヘッドにより印加する磁場による記録を担う層である。単層に限らず、多層構成とすることも可能である。酸化物および／または窒化物を主成分とする非磁性結晶粒界が、強磁性結晶粒を取り巻く構造であるグラニューラ構造とすることが好ましい。

[0048] 強磁性結晶粒は、Coを主成分とし、少なくともPtまたはCrを含む材料が好適に用いられる。この強磁性結晶粒には、粒経制御、結晶性向上を目的として、さらにNi、Ta、B、Nb、Ag、Mo、W、Pd、Cuのうちの少なくとも一つの元素を添加することが好ましい。非磁性結晶粒界を構成する材料としては、安定なグラニューラ構造を形成する観点からCr、Co、Al、Ti、Si、Ta、Hf、Zr、Y、Ceのうちの少なくとも一つの元素の酸化物および／または窒化物を用いることが好ましい。

強磁性結晶粒としては、FePt、FePd、CoPt、FeNi等を主

材料とする規則合金を用いることもできる。

磁気記録層の厚みは5～50nmとすることが好ましい。

[0049] 潤滑層5は磁気ヘッドの良好な摺動特性を確保するための層である。液体潤滑剤、個体潤滑剤等を用いることができる。液体潤滑剤としては、パーフルオロポリエーテルなどのフッ素系液体潤滑剤が挙げられる。例えば、ソルベイ社製のFomblin-Z-DOL、AM3001およびZ-Tetraol（いずれも商品名）などの、磁気記録媒体用の潤滑剤として通常使用されるものが含まれる。このような液体潤滑剤を希釈するための溶剤は、潤滑剤と相溶性であり、均一な溶液を形成するものであればよく、特に限定されるものではない。例えば、HFE7200（商品名、住友3M社）、バートレル（商品名、デュポン社製）などのフロロカーボン系有機溶剤が挙げられる。潤滑剤の希釈は、保護層の膜質および表面粗さRmaxに応じて設定されるが、概ね0.01wt%～5wt%の範囲に設定される。溶液の濃度が5wt%を超えると、潤滑剤の溶解が不十分となり不溶解成分が凝集し、塗布膜厚が不安定となる。また、溶液の濃度が0.01wt%より低くなると、必要とされる1～2nm程度の膜を形成することが困難となる。

[0050] 液体潤滑剤は、その鎖状分子構造の末端に極性基、例えば水酸基、ピペロニル基などを持っており、これが保護層4の表面に存在する結合サイトと結合することにより保護層上に留まる。保護層表面の結合サイトとしては例えばカルボキシル基、カルボニル基、水酸基、エーテル、ダングリングボンドなどを挙げることができる。これらと潤滑剤末端極性基が結合する場合、結合エネルギーは結合サイトの種類により異なり、強い結合になる場合と弱い結合になる場合があるため保護層4の表面状態の制御が重要である。

[0051] （評価方法）

以下、特性評価に用いた方法について説明する。

水に対する接触角の測定は接触角計を用いた液滴法により行った。具体的には、水平に置かれた磁気記録媒体の表面に水滴を滴下し、表面上の液滴を横から顕微鏡で観察し、液滴の端部と頂点を結んだ直線と、磁気記録媒体表

面とに挟まれた角度を2倍した値を接触角とする。保護層下層41の接触角を測定する場合は、製造工程の途上で磁気記録媒体Aを抜き取り、磁気記録媒体Aを用いて測定を行った。

[0052] 保護層中の窒素含有量、酸素含有量の測定は、XPSを用いて行った。測定箇所は、磁気記録媒体の中周とし、円周方向の角度90度ごとに4点測定し、その平均値を求めて測定値とした。

[0053] 磁気記録媒体の耐食性の評価はCo溶出量を測定して行った。具体的には、保護層4を形成した磁気記録媒体Bを用い、その表面に酸を滴下することによって、保護層4の耐食性を評価した。磁気記録媒体Bの磁性層3にCo系合金を有する場合には、保護層4を通して酸に溶け出したCo量を評価すれば、保護層4の耐食性の優劣が判断出来る。手順としては、水平に置かれた磁気記録媒体B上に、一定量の酸を滴下して一定時間放置した後、この液を全量回収する。そしてICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) により液中に含まれるCo量を測定する。その値を、上記滴下した液が磁気記録媒体B表面に触れた面積で割ることによって、単位面積あたりのCo溶出量が得られる。具体的には、耐食性評価で用いた酸は体積濃度3%の硝酸で、滴下量は0.8ml、滴下後の放置時間を1時間とした。この試験方法における耐食性の判定基準としては、ハードディスクドライブに搭載した時の信頼性を確保できる経験値として、単位面積あたりのCo溶出量が7 ng/cm²以下である。Co溶出量は5 ng/cm²以下であることがさらに好ましい。

[0054] 潤滑層5の厚さは、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いて測定した。予め潤滑層なしの磁気記録媒体Bに対し測定を行ない、次いで潤滑層を有する磁気記録媒体Cを測定することで、両者の値の差分から潤滑層5の厚さを求めた。

[0055] グライド試験は、ピエゾセンサが装着されたグライドヘッドを用いて行った。磁気記録媒体表面から所定の浮上量を保ってグライドヘッドを浮上させる。磁気記録媒体表面に存在する突起物の高さが前記浮上量より高い場合に

は、グライドヘッドが突起物に衝突するので、それをピエゾセンサが検知する。磁気記録媒体表面の1箇所からでも規定の値より大きな衝突を検知すれば、その磁気記録媒体は不良と判定した。具体的には、30%スライダのグライドヘッドを、線速度8.6 m/secで浮上させ、全面に亘って走査させる。グライド試験の判定基準として、ピエゾセンサが発する電圧値が走査範囲全面に亘って所定値以下であれば合格とする。

実施例

[0056] (実験例1)

まず初めに基板準備工程100において、公称直径2.5インチのガラス基板2を、表面粗さRaが0.1 nmまで研磨した後、超音波洗浄とスクラブ洗浄を用いて、研磨剤や研磨滓を十分に除去した。

[0057] 続いて磁性層形成工程110では、真空中に保たれた成膜装置の中で、スパッタ法によって基板2上に磁性層3を形成した。まず、軟磁性裏打ち層を膜厚60 nmにて形成した。引き続き、シード層、中間層を形成した後に、CoCrPt-SiO₂からなるグラニュー型の磁気記録層を膜厚20 nmにて形成した。

[0058] 磁性層3を成膜した後、連続して、同じく真空中に保たれた成膜装置の中で保護層下層成膜工程121を行い保護層下層41を成膜した。熱フィラメント方式のプラズマCVD法を用い、原料ガスはC₂H₄、ガス流量は30 sccm、フィラメントー基板間のバイアス電圧は100 VとしてDLC膜を成膜した。なお、酸素プラズマ処理工程122を行うとDLC膜厚が若干薄くなるため、酸素プラズマ処理工程後の膜厚が0.7 nmの膜厚となるように保護層下層成膜工程121での成膜後の膜厚を調整した。

[0059] 引き続き、同じく真空中に保たれた成膜装置内で、酸素プラズマ処理工程122を行なった。処理ガスとしては酸素とアルゴンの体積比が1:1000の混合ガスを用い、酸素ガス流量換算で5 sccmの流量とした。プラズマの発生方式としては熱フィラメント方式を用いた。プラズマ発生時間を変えることで保護層下層41の酸化度合いを制御して保護層下層41の接触角を

9度とした。酸素含有量はXPS分析で求めた。ここまでの処理を終えた段階の磁気記録媒体は、磁気記録媒体Aである。

[0060] 続いて同じく真空中に保たれた成膜装置の中で保護層上層成膜工程123を行い保護層上層42を成膜した。熱フィラメント方式のプラズマCVD法を用い、原料ガスは C_2H_4 、ガス流量は30 sccm、フィラメントー基板間のバイアス電圧は100VとしてDLC膜を成膜した。成膜時間を調整して各種の膜厚で成膜した。保護層上層42の成膜条件は、成膜時間を除いて保護層下層41の成膜条件と同じである。なお、この条件で発生するプラズマ密度を測定すると、 $6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ 程度であった。

[0061] 引き続き、窒素プラズマ処理工程124を行った。潤滑層5の膜厚が1.0 nmとなる窒素プラズマ処理時間を各サンプルについて予め求めておき、その処理時間で各サンプルを窒素プラズマ処理した。窒素含有量はXPS分析で求めた。この製造段階の磁気記録媒体は磁気記録媒体Bである。

[0062] 引き続き、潤滑層形成工程130を行った。保護層上層42上に液体潤滑剤Fomblin Z-Tetraol (Solvay Solexis社製。商品名)を膜厚1.0 nmにて形成した。浸漬塗布法を用い、磁気記録媒体を引き上げる速度は2 mm/secにて成膜した。その後、100℃程度に保たれた炉内に放置した。この製造段階の磁気記録媒体は磁気記録媒体Cである。

[0063] 引き続き、表面クリーニング工程140を行った。粒度#6000の砥粒を持つバーニッシュテープで磁気記録媒体Cの全面を走査して、磁気記録媒体C上の突起物・付着汚れを除去した。

[0064] 引き続き、外観検査装置を用いて、表面クリーニング工程140で磁気記録媒体表面の傷の有無を評価した。

最後に、磁気ヘッド浮上試験工程150を行った。30%スライダーのグライドヘッドを、線速度8.6 m/secで浮上させ、全面に亘って走査させてグライド試験を行った。グライド試験の判定基準として、ピエゾセンサが発する電圧値が走査範囲全面に亘って200 mV以下であれば合格とした

。

[0065] 各特性評価は各製造工程の途上で次のように抜き取って実施した。磁気記録媒体 A を成膜装置から大気中に出し、保護層下層 4 1 の水との接触角を測定した。また、磁気記録媒体 B を成膜装置から大気中に出し、保護層 4 中の窒素含有量、耐食性評価を行った。

(実験例 2 ～ 6)

酸素プラズマ処理工程 1 2 2 における酸素プラズマ処理時間、および窒素プラズマ処理工程 1 2 4 における窒素プラズマ処理時間を変更したこと以外は実験例 1 と同じ条件にて実験例 2 ～ 6 の磁気記録媒体を形成した。なお、窒素プラズマ処理時間の調整によって潤滑剤の保護層に対する付着性を制御することにより、いずれの実験例についても潤滑層の膜厚を 1. 0 nm に調整した。

[0066] 実験例 1 ～ 6 の各形成条件および評価結果を表 1 に示す。評価結果の○は良好、△は使用可能、×は不適を示す。実験例 1 ～ 6 について XPS 分析で酸素含有量を求めると 5 ～ 35 原子%であった。

(比較例 1)

保護層下層 4 1 を成膜せず、酸素プラズマ処理工程 1 2 2 を行わずに、保護層上層 4 2 のみを厚さ 2. 5 nm にて成膜したこと以外は、実験例 1 と同様にして磁気記録媒体を作製した。結果を表 1 に示す。なお、潤滑層の膜厚を 1. 0 nm とするために、窒素プラズマ処理工程 1 2 4 の処理時間を調整した。保護層を 1 回の工程で成膜したこと及び酸素プラズマ処理工程 1 2 2 を行わなかったことを除けば実験例 1 と同様である。

(参考例 1 ～ 3)

保護層 4 の膜厚を 2. 5 nm を超えた膜厚とした例である。

[0067] 保護層上層 4 2 の膜厚を変化させて保護層 4 の合計膜厚を変化させたこと、および窒素プラズマ処理工程 1 2 4 において窒素プラズマ処理時間を調整したこと以外は実験例 4 と同じ条件にて磁気記録媒体を形成した例である。

[0068] なお、潤滑層 5 の膜厚を 1. 0 nm に合わせるために窒素プラズマ処理時

間の調整を行っている。結果を表 1 に示す。

[0069] [表1]

	成膜条件							評価結果			
	保護層厚さ (nm)			窒素プラズマ 処理時間 (秒)	窒素含有量 (原子%)	保護層下層 の接触角 (度)	潤滑層の 膜厚 (nm)	C o 溶出量 (ng/cm ²)	表面ク リーニン グ傷	グライド 試験	総合評価
	合計	保護層下層	保護層上層								
実験例 1	2.5	0.7	1.8	0.5	5	9	1.0	1.8	○	○	○
実験例 2	2.5	0.7	1.8	0.6	5	15	1.0	1.6	○	○	○
実験例 3	2.5	0.7	1.8	0.6	7	25	1.0	1.3	○	○	○
実験例 4	2.5	0.7	1.8	1.3	14	27	1.0	5.5	○	○	△
実験例 5	2.5	0.7	1.8	1.3	16	33	1.0	6.0	○	○	△
実験例 6	2.5	0.7	1.8	1.6	17	40	1.0	6.3	○	○	△
比較例 1	2.5	—	2.5	1.5	19	—	1.0	7.4	○	○	x
参考例 1	3.0	0.7	2.3	1.4	12	27	1.0	1.5	○	○	○
参考例 2	4.0	0.7	3.3	1.6	13	27	1.0	0.9	○	○	○
参考例 3	5.0	0.7	4.3	1.9	16	27	1.0	0.5	○	○	○

(評価)

実験例 1 ～ 6 を比較すると、酸素プラズマ処理工程 1 2 2 の実施により保護層下層 4 1 の水に対する接触角を減少するにつれて、保護層上層 4 2 に対する窒素プラズマ処理工程 1 2 4 の必要な処理時間が減少することが分かる。言い換えれば、窒素プラズマ処理時間を減少して保護層上層 4 2 表面の窒素含有量を減少しても、潤滑剤の付着性を所望の程度に維持して必要な潤滑層の膜厚を維持することが可能となる。従って、窒素プラズマ処理に伴う保護層 4 の耐食性の劣化を抑制することが可能となる。

[0070] このことは実験例 1 と比較例 1 を比較することでさらに明瞭となる。実験例 1 は酸素プラズマ処理によって保護層下層 4 1 の接触角を減少し、この結果として保護層 4 全体としての撥水性を抑制したことにより潤滑剤の保護層に対する付着性を向上したものである。これに対して比較例 1 は保護層を単層構成とした例であり、従って保護層下層はなく、酸素プラズマ処理工程 1 2 2 は実施されていない。この結果、保護層 4 の潤滑剤に対する付着性は窒素プラズマ処理工程 1 2 4 によって確保することになるため、強力な窒素プラズマ処理が必要となり、保護層上層 4 2 表面の窒素含有量は増加する。強力な窒素プラズマ処理は保護層 4 の劣化を促し、耐食性は低下して C o 溶出量が顕著に増加している。

[0071] 上記の結果は、保護層 4 が薄い場合に生じる現象である。保護層 4 の膜厚

が厚ければ窒素プラズマ処理工程 1 2 4 の影響は保護層全体には及ばず、保護層 4 全体としての劣化は抑制される。参考例 1 ～ 3 はこの現象を示すもので、保護層 4 の膜厚が 3 ～ 5 nm の例を示しているが、同程度の窒素プラズマ処理を実施している実験例 4 ～ 6 と比較すれば C o 溶出量は格段に低く、耐食性が維持されていることがわかる。

[0072] さらに注目すべきことは、保護層下層 4 1 の水に対する接触角と C o 溶出量の関係である。接触角 2 5 度において明瞭な変化が生じており、接触角 2 5 度以下では C o 溶出量は顕著な低下を示している。なお、現時点では、接触角 2 5 度を境にして急激な変化が生じる原因は未解明である。

符号の説明

- [0073] 1 0 0 基板準備工程
1 1 0 磁性層形成工程
1 2 0 保護層形成工程
1 2 1 保護層下層成膜工程
1 2 2 酸素プラズマ処理工程
1 2 3 保護層上層成膜工程
1 2 4 窒素プラズマ処理工程
1 3 0 潤滑層形成工程
1 4 0 表面クリーニング工程
1 5 0 磁気ヘッド浮上試験工程
1 磁気記録媒体
2 基板
3 磁性層
4 保護層
4 1 保護層下層
4 2 保護層上層
5 潤滑層

請求の範囲

- [請求項1] 基板上に磁性層、保護層下層、保護層上層および潤滑層を備え、保護層下層と保護層上層の合計膜厚が2.5 nm以下である磁気記録媒体の製造方法において、
- 1) 保護層下層を成膜する工程、
 - 2) 保護層下層に酸素プラズマ処理を行う工程、
 - 3) 保護層上層を成膜する工程、
 - 4) 保護層上層に窒素プラズマ処理を行う工程、
- をこの順に有することを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。
- [請求項2] 前記保護層下層および保護層上層がカーボン系材料からなることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体の製造方法。
- [請求項3] 前記保護層下層および保護層上層がダイヤモンドライクカーボンからなることを特徴とする請求項2に記載の磁気記録媒体の製造方法。
- [請求項4] 前記保護層下層の大気中における水に対する接触角を25度以下とすることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の磁気記録媒体の製造方法。
- [請求項5] 前記酸素プラズマ処理を行う工程は、希ガスと酸素の混合ガスを用いた熱フィラメント方式のプラズマを用いることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体の製造方法。