

令和元年6月15日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26289250

研究課題名(和文) 超高記録密度磁気ディスク用極薄保護膜/潤滑膜の表面・界面化学構造に関する研究

研究課題名(英文) Study on chemical structures at surface and interface of ultra-thin overcoat/lubricant films for magnetic disks with ultrahigh recording density

研究代表者

柳沢 雅広 (YANAGISAWA, Masahiro)

早稲田大学・ナノ・ライフ創新研究機構・客員上級研究員(研究院客員教授)

研究者番号：20421224

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、1平方インチあたり4テラビット以上の超高記録密度に必要な磁気ディスクに用いる1nm以下の極薄保護膜(DLC膜など)や潤滑膜および磁性膜を含むそれらの界面の深さ方向の化学構造分布を超高感度プラズモンセンサによる表面増強ラマンスペクトルによって0.1nmの分解能で測定し、密着性や腐食のメカニズムを明らかにした。また埋め込み型の耐摩耗性センサを開発し、膜の耐摩耗性や次世代記録方式における熱アシスト磁気記録における耐熱性の評価に成功した。また加熱によるDLC膜や潤滑膜の耐熱性改善や耐熱寿命の評価に成功し、それらの材料設計や装置設計指針を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、原子レベルの薄膜の深さ方向化学構造分析を通じて膜の密着性や腐食性、および耐熱性、耐摩耗性の評価ができることから、薄膜表面界面に関係するさまざまな学術分野(トライボロジー、接着、触媒等)で応用が可能である。また磁気ディスクの記録密度向上のみでなく自動車、航空機、半導体デバイス、ディスプレイ、2次電池などのエネルギーデバイス、バイオ・医療などさまざまな産業分野への応用が可能でありそのインパクトは極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：We developed novel measurement technologies which analyze chemical structures of ultra-thin films and their interfaces with a resolution of 0.1nm using plasmonic sensor. Major application is magnetic disk with ultra-high density recording, particularly, for a heat assisted magnetic recording. The developed technology can analyze wear resisting, heat resisting, corrosion resisting properties of thin films as well, its application can extend over a lot of academic or industrial field, i.e. tribology, adhesion, corrosion, catalysis, automobile, plane, storage devices, semiconductor devices, batteries, biology, medical care, and so on.

研究分野：工学

キーワード：ナノマイクロトライボロジー 磁気ディスク

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

磁気ディスクは、大容量記録装置として広く普及しているが、記録密度をさらに向上させるためには保護膜や潤滑膜の厚さをさらに薄くすることと次世代記録方式として熱アシスト磁気記録(HAMR)を実用化することである。このような背景のもとで2nm以下の極薄膜の化学構造やそれらの耐熱性や耐摩耗性の測定が必須であったが、そのニーズに答える計測手法が無かった。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、原子レベルの深さ分解能を有し、熱アシスト時の動的な計測が可能な手法を開発し、薄膜および界面の深さ方向の化学構造プロファイルの測定、加熱時または摺動時の化学構造の動的変化の計測法を開発し、材料やデバイス構造の設計指針を提示することにある。

### 3. 研究の方法

本研究では、ラマンスペクトル強度を数桁増強させる表面増強ラマン分光法を独自のプラズモンセンサを用いて、新しい計測装置を開発する。そのために原子レベルの制御が可能な機構と摺動機構を共焦点ラマン分光顕微鏡に組み込む。本装置を用いて、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜や潤滑膜材料の性能を計測・解析し、摩擦・摩耗・潤滑のメカニズムを明らかにするとともに寿命推定を行うとともに課題の解決策を提示する。

### 4. 研究成果

#### (1) 潤滑膜/DLC膜/磁性金属膜の静的化学構造解析

図1に磁気ディスクのレーザー加熱前後の深さ方向のプロファイルを示す。加熱前には潤滑膜は流動層と結合層(膜厚はそれぞれ1nm)からなることが、主鎖ピーク(C-O-C)ピーク強度と末端官能基(Phe基)の波数プロファイルから分かった。DLC膜(2nm)はI(D)/I(G)(DピークとGピークの強度比)が窒素ドープ層で大きくなり活性の高い層になっており、潤滑層の界面でPhe基の低波数シフトが生じていることから潤滑膜とDLC膜が強く吸着していることを示している。また加熱後には潤滑膜は蒸発し、窒素ドープ層のI(D)/I(G)は小さくなって窒素の脱離が考えられる。さらに $\text{Co}(\text{OH})_2$ のピークが表面に観察されたことから、Co合金の腐食によりCoイオンが表面に拡散し、水分と反応して水酸化物が生じたと考えられる。さらにDLC膜中に多くの有機物が存在し、それらの成分の分布は成膜方法(化学蒸着(CVD)法、フィルタード・カソーディックアーク法)や成膜ガス成分などで変化することが確認された。またレーザーで加熱しながら膜の化学構造の時間変化を測定する手法を開発し空気中では酸化によりDLC膜が劣化するが、窒素中では酸化が生じないことを明らかにした。

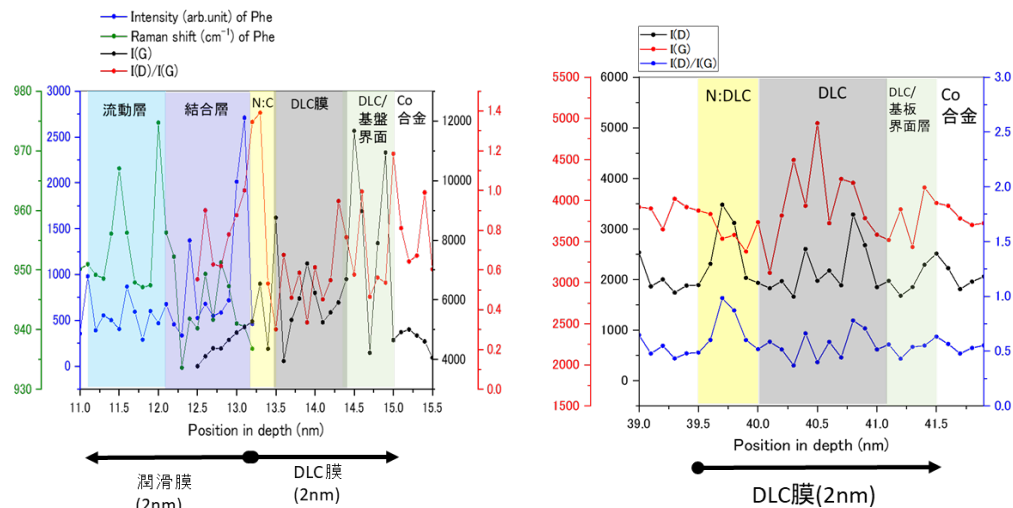


図1 磁気ディスクの深さ方向ラマンマッピング (左: レーザー加熱前、右: 加熱後)

#### (2) 磁気ディスクのトライボロジー計測装置の開発

図2に開発した磁気ディスクの摩擦力・荷重と表面増強ラマンスペクトルが同時に測定できる装置を示す。センサにはAg粒子を $\text{SiO}_2$ に埋め込んだ耐摩耗センサ(図3)を用いた。図2では、対物レンズから耐摩耗センサを通して磁気ディスク面にレーザー光が照射されていることが分かる。摩擦力と荷重はそれぞれのセンサで独立に測定し摩擦係数を計算する。磁気ディスクはモーターにより最大600rpmまで回転させながらラマンスペクトルを同時に測定できる。またラマンスペクトルのアンチストークス線とストークス線の強度比から摺動温度も測定できる。摺動中の温度はDLC保護膜のラマンスペクトルのGバンドピーク強度および摩擦力の大きさと対極関係にあることが分かった。これはセンサが摺動中に跳躍し、固体接触の低減による摩擦力の減少とプラズモン電界の減少ともなって温度の低下がもたらされたものと考えられる。

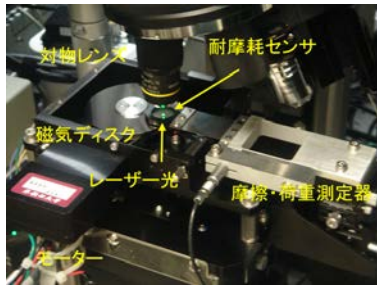


図2 磁気ディスクの摩擦およびラマン同時計測機

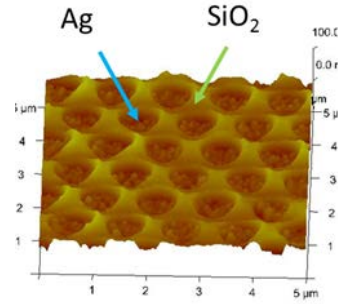


図3 耐摩擦性プラズモンセンサ

(3) 熱アシスト磁気記録方式(HAMR)に対する DLC 膜および潤滑膜の寿命推定

DLC 保護膜や潤滑膜の耐熱性を測定するための手法を開発した。本手法はレーザーパワーを ND フィルターで連続的スキャンして、室温から最大 1,000°C 程度まで連続的に加熱しながらラマンスペクトルを同時観察することにより、スペクトルの加熱特性を測定することができる。

寿命推定にはレーザー光源を電子シャッターでパルス化し、図4に示すような照射加熱 350°C における DLC 膜のラマン強度の時間変化から減衰係数を求め、パルス幅に対する変化を求めゼロに外挿したときのパルス幅を求めた。図5に示すように、減衰係数がゼロになる（ラマン強度が変化しない、すなわち劣化しない）パルス幅を求めたところ 250 μs と HAMR のパルス幅 5ns よりも大きく、HAMR の条件 (327°C、1 回当たり 5ns、累積加熱時間 0.5ms) では劣化が生じないということがわかった。また CVD 膜よりも FCVA 法による ta-C 膜が最も耐熱性が良いことを明らかにした。また金属磁性膜中に酸化物を含むグラニューラ媒体を用いて、金属と DLC 膜の加熱温度が異なり、金属をキュリー温度 (600K) まで加熱すると DLC 膜は 500°C まで加熱されることを明らかにした。しかしそれにも関わらず DLC 膜の耐熱寿命はパルス加熱により問題ないことを明らかにした。また同センサは HAMR における加熱ヘッドである近接場トランスデューサ (NFT) と同じメカニズムなので、同センサを摺動子に用いてレーザー加熱をすることにより、MAMR のエミュレーション実験が可能であることを示した。

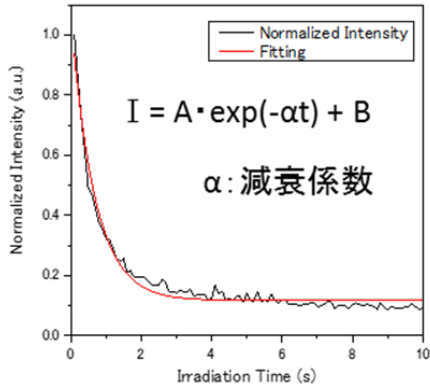


図4 DLC 膜のラマン強度の加熱時間による変化

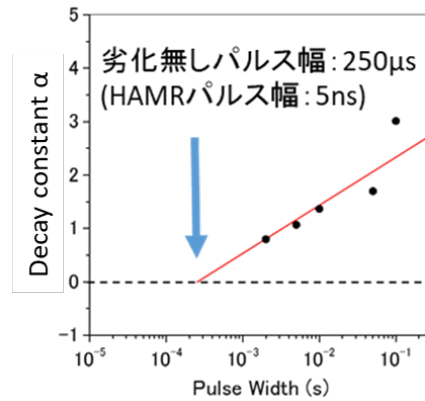


図5 減衰係数とパルス幅の関係

(4) DLC 膜および潤滑膜の材料設計指針の提言

DLC 膜は酸化による劣化が主であることが分かった。図6に空気中と He 中でレーザー加熱した時の温度のパワー依存性を示す。酸素中では 600°C で傾きが変わるが He 中では 900°C 程度まで変化せずまた熱伝導率の大きな He の方が、温度が低くなることが分かった。He 封入は最近 HDD で用いられるようになりその有効性が確認された。また潤滑膜に関しては図7に示すように加熱により蒸発して消失するが、放置による表面拡散により潤滑剤ピーク (C-O-C) が復活することが分かった。このとき蒸発した潤滑膜が磁気ディスク面から、センサ側へ移着することが確認された。また図8に示すように、DLC 膜の下地に熱伝導率のよい Si を被覆することにより DLC 膜の温度上昇が抑えられ熱劣化が防げることが分かった。さらに図9に連続加熱におけるいくつかの保護膜材料として金属カーバイドスパッタ膜ラマン強度の加熱時間依存性を示す。比較として示したスパッタカーボン膜は熱分解により劣化するのに比べ、SiC、TiC、WC などのカーバイド膜は耐熱性に優れていることが分かった。

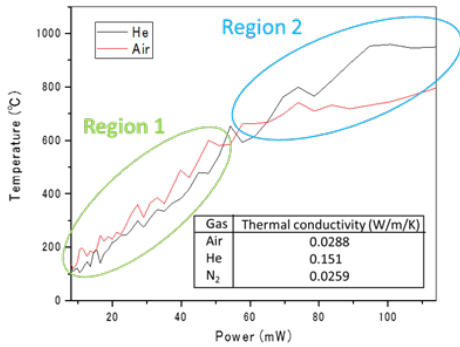


図 6 DLC 膜の温度上昇の加熱パワー依存性

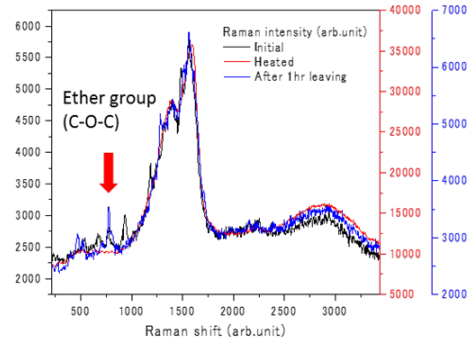


図 7 潤滑膜の加熱による変化と放置による変化

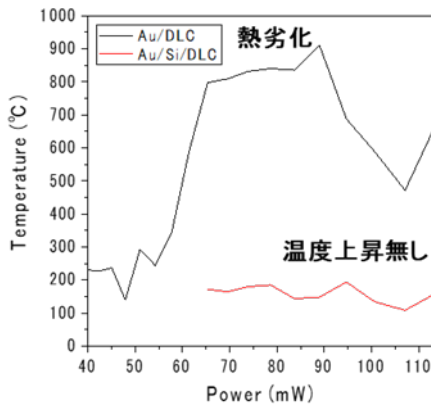


図 8 温度上昇と熱劣化に関する Si の効果

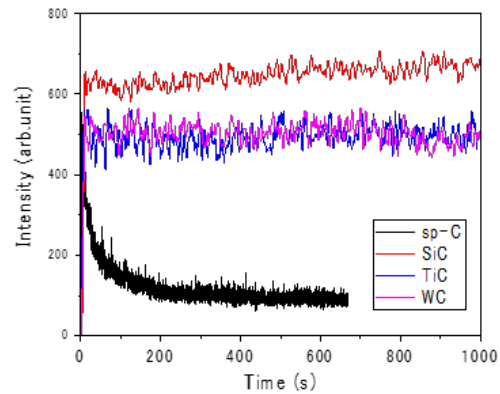


図 9 各種薄膜材料の加熱劣化特性

本研究の成果は、超高記録密度磁気ディスクの実用化のための基礎技術の確立であって、その実用化を加速させるものであり、国内外の学会においても大きな反響があった。すでに磁気ディスク開発のコンソーシアムから参加依頼を受け、より密接な共同研究に結びついている。また磁気ディスクは原子レベルから 1nm 程度の薄膜のトライボロジーの良い実例であり、その表面および界面の研究は学術的にも重要課題であり、今後もさらに多くの事例を積み重ねて今まで未知であった極限状態のトライボロジー界面のメカニズム解析をおこなう。すでに従来の論文には記載されていない新規な現象が次々と見つかっており、益々研究の加速を行うと共に技術供与を含めた産業への貢献を加速させていく。なお、本研究は一年前倒して目標を達成し、本成果で得られた計測技術や知見を基にした、より一般化のトライボロジー界面の研究として新規採用されている。すでに画期的な成果が得られており、学術的かつ工業的な応用が期待できる。

### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① 著者名: 柳沢雅広

論文標題: 新しいラマン分光法による埋もれた界面解析

雑誌名: トライボロジスト

査読の有無: 無

巻: 62

発行年: 2017

最初と最後の頁: 87-94

② 著者名: Y.Sun, M.Yanagisawa, M.Kunimoto, M.Nakamura, T.Homma

論文標題: Depth Profiling of APTES Self-assembled Monolayers Using Surface-enhanced Confocal Raman Microspectroscopy

雑誌名: Spectrochimica Acta,A

査読の有無: 有

巻: 184

発行年: 2017

最初と最後の頁: 1-6

<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2017.04.036>

③ 著者名 : Y.Sun, M.Yanagisawa, T.Homma  
論文標題 : In situ anti-Stokes and Stokes Raman Spectroscopy Study on Thermal Stability of Single-layer Graphene Subjected to Confocal Laser Heating  
雑誌名 : Electrochemistry  
査読の有無 : 有  
巻 : 85  
発行年 : 2017  
最初と最後の頁 : 195-198  
<https://doi.org/10.5796/electrochemistry.85.195>

[学会発表] (計 11 件)

(1) 発表者名 : M.Yanagisawa, M.Kunimoto, T.Homma  
発表標題 : HAMR Emulation on Carbon Overcoat and Lubricant for Near Field Transducer and Magnetic Media Using Surface-Enhanced RAMAN Sensors  
学会等名 : ISPS2017  
発表年月日 : 2017 年

(2) 発表者名 : M.Yanagisawa, M.Kunimoto, T.Homma  
発表標題 : Life Estimation of Carbon Overcoat on Magnetic Media for Heat-Assisted Magnetic Recording Using Novel Raman Spectroscopy  
学会等名 : ASME-ISPS (Information Storage and Processing Systems)  
発表年月日 : 2016 年

(3) 発表者名 : M.Yanagisawa, M.Kunimoto, T.Homma  
発表標題 : Depth Profile Analysis of Chemical Structures Around Lubricant/Overcoat Interface Using Plasmonic Sensor  
学会等名 : ASME-ISPS (Information Storage and Processing Systems)  
発表年月日 : 2016 年

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年 :  
国内外の別 :

[その他]

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名 : 齋藤 美紀子  
ローマ字氏名 : SAITO Mikiko  
所属研究機関名 : 早稲田大学  
部局名 : ナノ・ライフ創新研究機構

職名：客員教授  
研究者番号（8桁）：80386739

(2)研究協力者

研究協力者氏名：國本 雅宏  
ローマ字氏名：KUNIMOTO Masahiro

研究協力者氏名：本間 敬之  
ローマ字氏名：HOMMA Takayuki

研究協力者氏名：三田 正弘  
ローマ字氏名：MITA Masahiro

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。