

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：34416

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360063

研究課題名(和文) 超薄膜DLC膜の局所的かつ超高速パルス状加熱に対する熱的安定性に関する研究

研究課題名(英文) Study on thermal stability of ultra-thin DLC thin films due to rapid laser heating

研究代表者

多川 則男 (Tagawa, Norio)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：50298840

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,800,000円

研究成果の概要(和文)：次世代HDD方式である熱アシスト磁気記録方式で問題となる、レーザ照射による高速加熱に対するディスク上の1～2nm程度の厚みを有するDLC薄膜および超薄膜液体潤滑膜の熱的安定性に関して新たに導入した顕微ラマン分析装置を用いて実験的に調べ、その劣化特性および環境ガスの影響を明らかにすることができた。また新たなプラズモンセンサーを開発し、ラマン散乱光の強度を増加させ、より詳細なラマン分光分析が可能となった。

研究成果の概要(英文)：Thermal stability and degradation of DLC thin films and ultra-thin liquid lubricant films on conventional magnetic disk surfaces due to rapid laser heating were investigated, using Raman microscope. The effects of high temperature caused by laser heating and inert gas environments were elucidated experimentally. In addition, we developed a novel plasmon sensor and it became possible to evaluate more detailed Raman spectroscopy analysis using our novel plasmon sensors, by increasing the intensity of Raman scattered light.

研究分野：ナノトライボロジー

キーワード：ナノトライボロジー DLC薄膜 熱的安定性 レーザ加熱 ラマン分光分析 超薄膜潤滑膜

1. 研究開始当初の背景

サーバ、PC、AV家電等のデータ記憶装置である磁気ディスク装置は、現在、記録密度600Gb/in²を有し、3.5インチディスク装置で2~3テラバイトが達成されているが、高密度化・大容量化の要望は強く、記録密度1Tb/in²以上の実現が当面の課題となっている。このため、革新的な記録再生方式として熱アシスト磁気記録方式が検討されている。この方式はレーザー光を磁気ディスク媒体に照射して、媒体の高保磁力を低下させ、その瞬間(数ナノ秒間程度)に磁気ヘッドにより情報を書き込む方式で、媒体は局所的にかつ超高速の加熱速度で200-400℃まで加熱昇温される。通常、磁気ディスク媒体表面には、超微小隙間で浮上するヘッドスライダと媒体のインタフェース(HDIと以下に記す)の信頼性を高めるため、ガラス基板および磁気記録層の上に数nmのDLC薄膜および1-2nm膜厚の超薄膜液体潤滑膜が形成されている。従ってこれらの超薄膜の局所的かつ超高速加熱時における熱的安定性に関して学術的に解明するとともに、実用的な設計指針の確立が望まれている。

アモルファス材料であるDLC薄膜は、その硬さおよび良好な耐摩耗特性の観点から数nmの膜厚で磁気ヘッドスライダや磁気ディスク表面の保護膜材料として使われてきている。また周知のごとく、DLC薄膜の機械的特性は、グラファイト構造であるSP²構造とダイヤモンド構造であるSP³構造との比率や水素含有量などが重要であるため、これらを考慮したDLC薄膜の各種製造方法も開発され、現在ではスパッタリング法、IBD法、CVD法やFCVA法などにより成膜されたDLC薄膜が存在する。これまでもこれらナノメートルレベルの膜厚を有するDLC薄膜の熱的安定性に関しては調べられてきた。Kalishら(1999)やGriersonら(2010)により、高温になると、DLC薄膜内で応力緩和現象やDLC薄膜のグラファイト化が起こることなどが報告されている。またWuら(1992)はIBD法で成膜されたDLC薄膜を使って酸素フリーの環境下で、温度を1200℃まで高めた実験を行い、DLC薄膜からの水素の脱離やグラファイト化が起こることなどを明らかにした。さらにFCVA法によるDLC薄膜(テトラヘドラルアモルファスカーボン薄膜)の熱的安定性についても調べられている。Ferrariら(1999)によりFCVA膜の場合は1100℃までは熱的に安定で、それ以上の温度で急速な膜ミクロ構造が変化して、グラファイト化が起こることが明らかにされた。またFCVA膜の機械的強度は広範囲の温度範囲で保たれることなどもわかってきている。例えば、Andersら(1997)はFCVA薄膜の機械的硬度と弾性率は、850℃程度までならば安定して一定に保たれることを示している。以上のように、DLC薄膜の熱的安定性に関しては広範囲に研究されてきて、ある程度は明らかにな

ってきているが、それらの実験条件(特に加熱に関する)を考察すると、加熱領域はDLC薄膜基板全体の広範囲な加熱領域で、しかも一様に加熱される、加熱速度は非常に低速な加熱速度である、DLC薄膜の膜厚は40nm以上の薄膜であるという条件となっていることがわかる。

一方、本研究で提案しているDLC薄膜の熱的安定性に関する基礎研究の加熱実験条件はそれらとは全く異なるものであることは明らかであろう。従って、本研究は、DLC薄膜の膜厚のみでなく、加熱に関する実験条件の上でもこれまでの実験的検討とは全く対称的であり、これまで一切研究されていない領域への挑戦的研究であることがわかる。それ故、測定評価方法を含めた新たな課題に取り組むことが必要となる。

2. 研究の目的

このような背景に基づき、本研究は上記技術的課題を解明するため、以下の研究を行う。

(1) 2種類の製法による膜厚1-3nmDLC薄膜に対して、従来の加熱法による実験を行い、ラマン分光分析、ESCA、エリプソメータなどを用いて、その構造変化、構成元素変化、表面粗さ変化、表面エネルギー変化などを調べ、超薄膜DLC薄膜の変化を明らかにする。

(2) 加熱領域1μm程度の局所的なDLC薄膜の構造変化を調べるため、プローブタイプのラマン分光分析装置による方法及び表面プラズモン増強ラマン分析を併用する計測法の開発を行う。

(3) レーザ照射を(1)で使用したDLC薄膜に対して、レーザーパワーやレーザー照射時間(累積効果)を変化させて行い、(2)で開発した手法を適用してその変化を実験的に明らかにする。また環境ガスを変化させて、同様の実験を行い、DLC薄膜の劣化特性におよぼす環境ガスの影響を明らかにする。

(4) (1)の結果と(3)の結果を比較検討することで、局所的かつ超高速加熱時のDLC薄膜の熱的安定性の理解を深めるとともに、DLC薄膜上に存在する潤滑膜のレーザー加熱による減耗特性も調べる。そして、記録密度1Tb/in²以上を実現する次世代熱アシスト磁気記録用の磁気ディスク基板用DLC薄膜および超薄膜液体潤滑膜の設計指針を確立する。

3. 研究の方法

上記研究目的を達成するため、本研究計画では以下の研究項目を予定している。

(1) **従来加熱法によるDLC薄膜の熱的安定性の解明**: 2種類の製造法で作成されたDLC薄膜、(すなわちCVD法、FCVA法)に対して膜厚を1-3nm程度の3水準に設定して、加熱プレートを用いた従来の加熱方法で加熱実験を行う。加熱温度範囲は室温からMax500-600℃程度である。また加熱速度は高々数K/sから10K/s程度であると考えてい

る。また加熱時間もパラメータとなる。おおよそ2分間隔で加熱時間を変化させ、トータル10分間連続加熱実験を行う。実験後、そのDLC薄膜に対して、ラマン分光分析、ESCA分析による評価を行い、DLC薄膜の加熱による影響を求める。そして熱安定性に関する基礎知見を得る。

(2) **局所的かつ高速加熱速度で加熱されたDLC薄膜の熱的安定性の解明**：局所的かつ高速加熱速度でレーザー加熱されたDLC薄膜の熱的安定性の測定およびその現象メカニズムの解明を行う。また同時に環境ガスを空気環境下、不活性ガス環境下と変化させ、DLC薄膜の劣化特性および潤滑膜の減耗特性に及ぼす周囲環境の影響を明らかにする。

(3) **局所的かつ高速加熱速度で加熱されたDLC薄膜のナノトライボロジー特性の評価**：加熱されたDLC薄膜上への超薄膜液体潤滑膜の吸着特性を調べるとともに、そのディスクを使って通常のスピンドルを用いたピン-オン-ディスク試験を実施する。そして、摩擦力、摩擦係数、およびピン摺動後のディスク表面の潤滑膜の状態などを評価するなど、総合的なナノトライボロジー特性の評価を行う。

(4) **プラズモンセンサの開発**：DLC薄膜のラマン分光分析を行う場合、DLC薄膜が極めて薄いため、ラマン散乱光の強度が弱く、十分なラマン分析が行えない可能性がある。そのため、本研究ではプラズモンセンサを新たに開発し、精度のよいラマン分光分析法の開発を試みる。

(5) **熱アシスト磁気記録用の磁気ディスク用DLC薄膜および潤滑膜の設計指針の確立**：新しい知見を統合することで、次世代の熱アシスト磁気記録用の磁気ディスク用DLC薄膜および潤滑膜の設計方法を検討して、設計指針としてまとめる。

4. 研究成果

研究成果の概要を、以下にまとめて示す。

(1) DLC薄膜の劣化特性については、高温になるにつれて200-250程度で水素および窒素の脱離が起こるとともに、膜のグラファイト化が進展する。また薄膜の酸化反応(燃焼)が300-350程度で急激に起こり、最終的にはDLC薄膜が消失することが起こる。この現象はバルクDLCと比較すると低温で起こる。CVD薄膜とFCVA薄膜との比較においては、FCVA薄膜の方が耐熱特性は良好である。エリプソメータにより測定されるディスク基板(DLC薄膜付)の屈折率変化は加熱によるDLC薄膜の構造変化とよい相関があり、ディスク基板屈折率測定でDLC薄膜の熱特性を簡便に評価可能である。加熱によるDLC薄膜の構造変化は加熱時間依存性があり、実際の熱アシスト磁気記録で問題となるディスク面への数ns程度の加熱ではたとえ高温になったとしても、

その影響は小さいと考えられる。(発表論文)

(2) CVD法により作成された膜厚1-2nmのDLC薄膜に対して523nm波長のレーザーを、レーザーの照射強度および照射時間を変化させて照射するとともに、周囲環境を空気中と不活性ガス(窒素ガスを使用)中と2種類設定して照射することにより、その基本的な熱特性および劣化特性を、ラマン分光分析手法を適用して調べた。その結果、(1)DLC薄膜の酸化現象は膜厚の減少量により評価可能であり、その結果がI(G)特性を評価することで可能である、(2)空気中と不活性ガス中では酸化現象は大きく異なり、窒素中では大幅にDLC薄膜の熱的安定性を改善することができる、(3)しかしグラファイト化による劣化特性は周囲環境には依存しない、ことなどを明らかにすることができた。

図1に実験装置を、図2にレーザー照射時間に対するI(G)特性の変化におよぼす環境ガスの影響を、図3にI(D)/I(G)特性に及ぼす環境ガスの影響をそれぞれ示す。窒素ガス環境下ではDLC薄膜の劣化特性が大きく改善されていることがわかる。

(発表論文)

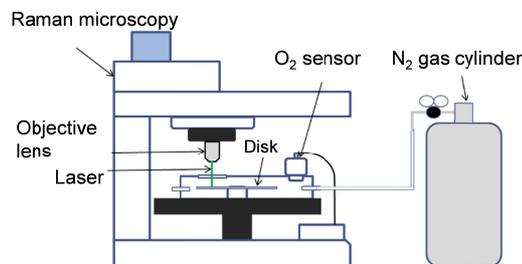


図1 実験装置

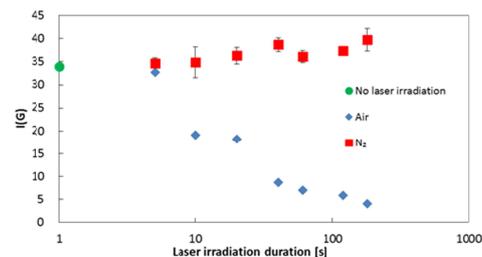


図2 I(G)特性に及ぼす環境ガスの影響

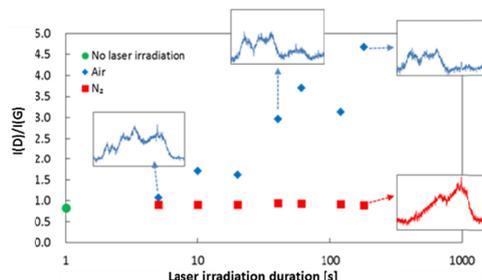


図3 I(D)/I(G)特性に及ぼす環境ガスの影響

(3) DLC薄膜上に存在する潤滑膜のレーザー照射による減耗特性も重要な問題である。本

研究では潤滑剤分子と DLC 薄膜との相互作用を考慮したレーザー照射による潤滑膜の減耗特性を調べた。その結果、潤滑膜のレーザー照射加熱による減耗特性は DLC 薄膜と潤滑膜との吸着状態に大きく依存する、空気中と不活性ガス中とでは潤滑膜減耗現象は異なり、潤滑剤分子が蒸発・脱離で減耗する比較的低温の温度領域ではその減耗量はほとんど変わらないが、高温領域で起こる潤滑剤分子の酸化・分解現象により起こる減耗においては空気中の方がより大きく減耗する、ことなどが明らかになった。図 4 に潤滑膜減耗特性に及ぼす環境ガスの影響を示す。(潤滑剤は Ztetraol2000 である。) 同図より 350 程度以上の高温時においては、空気環境中の方が、減耗量が大きくなる傾向となることがわかる。(発表論文)

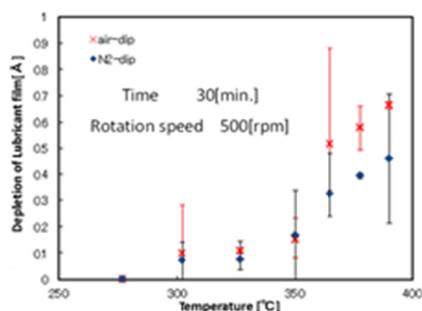


図 4 潤滑膜減耗特性に及ぼす環境ガスの影響

(4) DLC 薄膜上に塗布された 3 種類の潤滑膜にレーザー照射による加熱を行い、DLC 薄膜と潤滑膜との相互作用による吸着特性を考慮して、ピンオンディスク試験機を使って摩擦試験を行い、総合的なナノトライボロジー特性の評価を実施した。その結果、レーザー加熱による温度が上昇するとともに、3 種類の潤滑膜とも摩擦係数は小さく減少する傾向となるが、それぞれの潤滑剤により決まる転移温度で摩擦係数が逆に上昇することが分かった。これは温度上昇とともに潤滑剤の粘度が小さくなるために摩擦係数は一旦減少するが、転移温度領域になると潤滑剤分子が DLC 薄膜上から蒸発・脱離するために摩擦係数が上昇するためであると考えられる。従って熱アシスト磁気記録方式におけるヘッドディスクインタフェースにおいては、この転移温度の高い潤滑剤が有効であると言える。

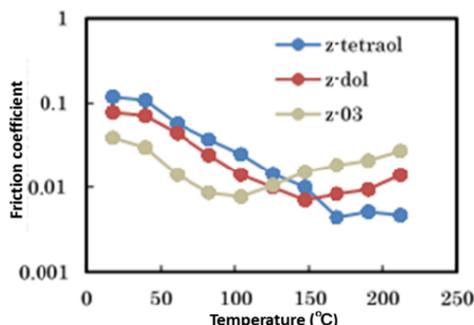


図 5 加熱温度に対する摩擦係数の変化

図 5 に加熱温度に対する摩擦係数の変化を示す。

潤滑剤材料は Ztetraol2000, Zdol2000 そして Z03 である。DLC 薄膜との吸着特性の良好な Ztetraol2000 で転移温度が高くなっていることがわかる。

(5) DLC 膜の摩擦面の観察のためラマン散乱分光用プラズモンセンサの開発した。このプラズモンセンサは光学レンズ表面に Ag を蒸着し、10nm 程度の微細なアイランド状にすることで表面増強効果によりラマン散乱光の強度を増加させることが可能である。図 6 に DLC 表面を開発したプラズモンセンサで測定した例を示す。通常のラマン散乱分光ではいわゆる G ピークと D ピークの DLC に特徴的なピークしか観察されないが、開発したプラズモンセンサを用いることで、DLC に起因する微細なピークが観察される。このプラズモンセンサを用いることで、加熱した DLC の構造変化や摩擦面での構造変化などのデータを採取した。

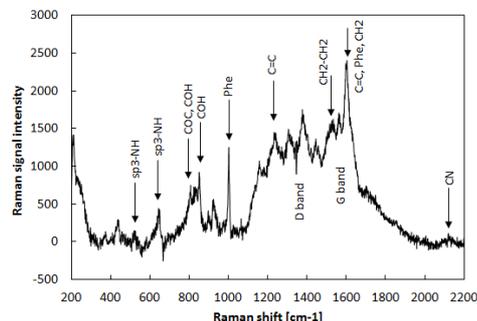


図 6. プラズモンセンサを用いた DLC ラマンスペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, Degradation of Lubricant Film and Carbon Overcoat Subjected to Laser Heating in an Inert Gas Environment in Thermally Assisted Magnetic Recording, IEEE Trans. on Magn., 3300105, April 2015, 査読あり

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, Degradation of Carbon Overcoat Subjected to Laser Heating in an Inert Gas Environment in Thermally Assisted Magnetic Recording, IEEE Trans. on Magn., vol.50, 3302404, 2014, 査読あり

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Structural stability of nanometer thick diamond-like carbon films subjected to heating for thermally assisted magnetic recording, Microsyst. Technol, vol.20, pp.1405- 1411, 2014, 査読あり

〔学会発表〕(計 15 件)

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, DEGRADATION OF LUBRICANT FILM AND CARBON OVERCOAT SUBJECTED TO LASER HEATING IN AN INERT GAS ENVIRONMENT IN THERMALLY ASSISTED MAGNETIC RECORDING, IEEE The 25th Magnetic Recording Conference (TMRC2014), B4 pp.33-34, Berkeley, California, August 11-13, 2014, 査読あり

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Shinji Koganezawa, Degradation of carbon overcoat subjected to laser heating in an inert gas environment in thermally assisted magnetic recording, IEEE International Magnetics Conference (INTERMAG EUROPE 2014), DE-3 pp.1550-1551, Dresden, Germany, May 4-8, 2014, 査読あり

Norio Tagawa, Distinguished Talk – Advances in nanotribology of the head-disk interface for thermally-assisted magnetic recording, ASME 2013 Conference on Information Storage and Processing Systems, Santa Clara, USA, June 24-25, 2013, 査読あり

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, Structural stability of nanometer-thick diamond-like carbon films due to heating for thermally assisted magnetic recording, ASME 2013 Conference on Information Storage and Processing Systems, ISPS2013-2853(pp. 1-3), Santa Clara, USA, June 24-25, 2013, 査読あり

Norio Tagawa, Hiroshi Tani, and Takao Miki, "Fundamental Study of Thermal Stability of Nanometer-Thick Diamond-Like Carbon Films for Thermally Assisted Magnetic Recording", INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIAMOND AND CARBON MATERIALS, pp.1-2, GRANADA, SPAIN, September 2-6, 2012, 査読あり

他 10 件

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

国内外の別：日本

○取得状況(計 0 件)

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

多川 則男(TAGAWA, Norio)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：50298840

(2)研究分担者

谷 弘詞(TANI, Hiroshi)

関西大学・システム理工学部・教授

研究者番号：40512702

(3)連携研究者

()

研究者番号：